

DISSERTATIONEN
DER
MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER
WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU MÜNSTER
IN
REFERATEN

HEFT 120



ASCHENDORFFSCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
MÜNSTER WESTFALEN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554807_0051

DISSERTATIONEN

DER

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU MÜNSTER

IN

REFERATEN

HEFT 120



ASCHENDORFFSCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
MÜNSTER WESTFALEN

(C) Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität
Münster Westfalen, 1987
Printed in Germany

Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die des Nachdrucks,
der tontechnischen Wiedergabe und der Übersetzung. Ohne
schriftliche Zustimmung des Verlags ist es auch nicht ge-
stattet, dieses urheberrechtlich geschützte Werk oder Teile
daraus in einem photomechanischen oder sonstigen Reproduk-
tionsverfahren oder unter Verwendung anderer, wie z.B.
elektronischer, hydraulischer, mechanischer usw. Systeme zu
verarbeiten, zu vervielfältigen und zu verbreiten.

Druck: Drucktechnische Zentralstelle
der Westfälischen Wilhelms-Universität
Münster Westfalen, 1987

Verlag: Aschendorff, Münster Westfalen
ISBN 3-402-04826-4.

INHALT DES 120. HEFTES

1.	UWE HARTMANN: Untersuchungen zum Ummagnetisierungs- prozeß einkristalliner Eisenwhisker unter Verwendung des neuentwickelten Interferenzkontrast - Kolloid- Verfahrens	1
2.	PETRA RATHNER: Topotaktische Redoxreaktionen von Metalldichalkogeniden	3
3.	RUDOLF BERRES: Der Einfluß von Substituenten auf ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten über eine und mehrere Bin- dungen	5
4.	MARTIN BROCK: Zum Mechanismus der thermischen und der homogen-katalysierten Dehydrierung von Dihydronaph- thalinen	7
5.	HARALD CLAUS: Reaktionen elektrochemisch oder metall- organisch erzeugter Dichloro-Carbanionen mit Carbonyl- verbindungen zu Dichloroxolanen und deren Umwandlung	9
6.	BERND FIETZKE: Strategien zur Synthese thio-analoger Oxoporphyrine: Anwendungen und Ergebnisse	11
7.	KLAUS HAMPEL: Beiträge zur Synthese polyfunktional- er Pyrrolizidine	13
8.	STEPHAN SCHNEIDER: Endogene Pyridoxyl-Alkaloide im Säugerorganismus - Synthese, Analytik, Isotopenmar- kierung und in vivo-Nachweis	15
9.	DOROTHEE FRIEDRICH: Immobilisierung von DNA-Poly- merase I aus <i>Escherichia coli</i> - kovalente Bindung über Cystein-Thiol	17
10.	BERNHARD JUNGBLUT: Hochaufgelöste Auger-Elektronen- Spektroskopie (AES) sowie Dissoziations- und Aus- tauschexperimente mit Wasserstoff als Methoden zur Aufklärung des Aktivierungsprozesses bei Metall- Wasserstoff-Systemen	19
11.	GEORG-ANDREAS HANEWACKER: Reaktionen von Sulfonyl- chloriden mit Aminosäuren und deren Estern	21
12.	PETER GORES: Darstellung von strukturanalogen Ver- bindungen des Cyclandelats	23
13.	MATHIAS SCHEER: Arzneimittelsynthetische Studien am Modell des Acronycins und des Flavins - Anellierte Imidazole aus N-Propinylamid-Vorstufen	25
14.	LUDGER WEDY: Analytik, Pharmakokinetik und Metabo- lismus ausgewählter Antidepressiva	27

15.	MATTHIAS REUTTER: Beitrag zur Analytik und zum Abbauverhalten von AMADORI-Verbindungen	29
16.	ROLF KRÜSEMANN: Der Einsatz neuer mathematischer Optimierungsverfahren zur Verfeinerung von Kristallstrukturen und die Entwicklung eines konvergenzverbesserten Rechenprogramms	31
17.	WOLFGANG NAGEL: Dielektrische Messungen am Beryll ($\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) und an einer Natrium-Calcium-Sulfat-Phase	33
18.	LUDGER BECKMANN: Cytologische Untersuchungen an Polytän- und Metaphasechromosomen von "Lucilia sericata" (Diptera: Calliphoridae)	35
19.	CHRISTEL LUSCHER: Multiple Ortsdiskrimination über optische Anweiser. Untersuchungen an Sciuriden	37
20.	HOLGER RUMPF: Freilanduntersuchungen zur Ethologie, Ökologie und Populationsbiologie des Palmendiebes, Birgus latro L. (Paguridea, Crustacea, Decapoda), auf Christmas Island (Indischer Ozean)	39
21.	PETER LEMANSKY: Biosynthese und Transport der lysosomalen sauren Phosphatase und der Einfluß von 1-Deoxynojirimycin auf den Transport der lysosomalen Enzyme Kathepsin D und β -N-Acetyl-Hexosaminidase in menschlichen Hautfibroblasten	41
22.	PETER GERLING: Isotopengeochemische Gasuntersuchungen im südlichen Emsland und im Einflußbereich des Bramscher Massivs	43
23.	HANS-PETER JACKELEN: Hydrogeologische Untersuchungen im Bereich der westlichen Chalkidiki (Nordgriechenland)	45
24.	PAVEL JEŽEK: Petrographie und Fazies der Puncoviscana-Formation, einer turbiditischen Folge im Jungpräkambrium und Unterkambrium Nordwest-Argentiniens	47
25.	WOLFGANG OSKIERSKI: Verteilung und Herkunft glazial-mariner Gerölle am antarktischen Kontinentalrand der östlichen Weddell See	49

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. H.H. Mende

Korreferent: Prof. Dr. W. Hampe

Untersuchungen zum Ummagnetisierungsprozeß einkristalliner Eisenwhisker unter Verwendung des neuentwickelten Interferenzkontrast - Kolloid - Verfahrens

von Uwe Hartmann

Es wurden Modellexperimente und mikromagnetische Rechnungen zu grundlegenden Mechanismen des Ummagnetisierungsprozesses weichmagnetischer Materialien durchgeführt. Aufgrund ihrer idealen Eigenschaften dienten hierzu $\langle 100 \rangle$ - $\{100\}$ -orientierte Eisenwhisker-Einkristalle.

Primäres Ziel der Untersuchungen war die Korrelation zwischen der beobachteten magnetischen Bereichsstruktur und der induktiv registrierten Magnetisierungskurve der Proben. Da insbesondere der Einfluß der Feinstruktur der Domänenwände mit einbezogen werden sollte, wurde eine optische Beobachtungsapparatur entwickelt, die bezüglich der Orts- und Streufeldauflösung bisherige Methoden übertrifft. Zur Markierung der Blochwandverläufe an der Probenoberfläche wurde die Ferrofluid-Bittertechnik gewählt. Anhand grundlegender Modellexperimente und Rechnungen wurde dazu zunächst das Verhalten der Ferrofluide unter dem Einfluß der Mikrofeldverteilung auf der Oberfläche ferromagnetischer Proben untersucht. Die Beobachtung der Kolloidmuster erfolgte mit einem Nomarski-Interferometer. Diese Apparatur nutzt bei maximaler Ortsauflösung neben der Dichtevariation des Ferrofluids auch die streufeldinduzierte optische Anisotropie für die Kontrastentstehung. Neben der Interferenzkontrast-Kolloid-Technik wurden zusätzlich der magneto-optische Kerr-Effekt sowie die Röntgentopographie zur Beobachtung der Bereichsstrukturen eingesetzt. Zur induktiven Aufnahme quasi-statischer Magnetisierungskurven wurde ein Hysteresemeßplatz aufgebaut.

Die eingehende Untersuchung des Ummagnetisierungsprozesses idealer Proben mit Landau-Domänenkonfiguration ergab, daß der li-

neare Bereich der Hysteresesekurve auf eine parabolische Wölbung der 180° -Wand zurückzuführen ist. Der Übergang in die Sättigungseinmündung erfolgt durch eine strukturelle Dekomposition der Wand bei einer kritischen Wölbung.

Die innere Struktur der 180° -Blochwand wurde durch eine zweidimensionale analytische Lösung der mikromagnetischen Grundgleichungen abgeleitet. Die Ergebnisse zeigen, daß die multipolare Wand eine eigene Bereichsstruktur aufweist, die sich unter der Wirkung eines externen Magnetfeldes verändern läßt. Aus der Aufnahme einer vollständigen Wandmagnetisierungskurve läßt sich eine effektive Wandweite von 228 nm abschätzen.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluß definierter Störungen auf den Ummagnetisierungsprozeß der Whisker untersucht. Mit einer Vorrichtung, die nach Art eines Mikrohärteprüfers arbeitet, konnten mit hoher Ortsauflösung reproduzierbar Versetzungen erzeugt werden. Der Einfluß von Versetzungen auf den Ummagnetisierungsprozeß beruht demnach auf einer starken Pinning-Wirkung gegenüber 90° -Bereichen, die zu charakteristischen Barkhausensprüngen in der Magnetisierungskurve führt. Die Wechselwirkung mit 180° -Blochwänden ist demgegenüber in jedem Fall vernachlässigbar.

Eine Untersuchung des Keimbildungsprozesses für die Blochwandumagnetisierung ergab, daß die gemessenen Nukleationsfeldstärken den mikromagnetisch errechneten Wert für eine homogene Magnetisierungsverteilung erreichen können. Entsprechende Messungen im Bereich definierter Störungen zeigten darüberhinaus, daß Oberflächenstörungen sowie Versetzungsconfigurationen bevorzugt keimbildend wirken.

(Tag der Promotion: 27.01.1987)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. R. Schöllhorn

Koreferent: Prof. Dr. J. O. Besenhard

Topotaktische Redoxreaktionen von Metalldichalkogeniden

von

Petra Rathner

In dieser Arbeit wurde das chemische und elektrochemische Verhalten der Wirtsgitter $1s\text{-VS}_2$, $1s\text{-VSe}_2$ und $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ untersucht. Die Darstellung der Wirtsgitter erfolgte beim $1s\text{-VS}_2$ durch oxidative Auslagerung von Lithium aus dem LiVS_2 -Gitter, während das $1s\text{-VSe}_2$ und das $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ durch Tempern der Elemente in einer evakuierten Quarzampulle erhalten wurden. Diese Wirtsgitter, die zu den zweidimensionalen Schichtverbindungen gehören, können über chemische bzw. elektrochemische Reduktion Einlagerungsverbindungen bilden. Bei der Einlagerung diffundieren die einzulagernden Gastspezies vom Schichtrand her in die van der Waals-Lücke, wobei die Schichtpakete auseinander gedrückt werden. Kationen mit einem Ladungs/Radius-Verhältnis unter eins stabilisieren Einfachschichthydrate und Kationen mit einem Verhältnis über eins Zweifachschichthydrate in der van der Waals-Lücke. Die hydratisierten Phasen können nun im geeigneten Medium mit anderen Kationen bzw. Solvatmolekülen im Überschuß Austauschreaktionen eingehen.

Die $1s\text{-LiVS}_2$ -Phase erwies sich als hygroskopisch und bildete über das Einfachschichthydrat das Zweifachschichthydrat. Auch war die Phase oxidationsempfindlich, wobei als Produkt das V_2O_5 erhalten wurde. Bei den Austauschreaktionen zeigte sich das LiVS_2 reaktiv.

Die $1s\text{-VS}_2$ -Phase erwies sich ebenfalls als sehr reaktiv. Bei der elektrochemischen Darstellung der hydratisierten Kationenphasen, die als hexagonale $3s$ -Form auftraten, wurde in allen Fällen zu Beginn und in der Mitte des Reduktionsverlaufs ein Zweiphasengebiet beobachtet, wobei ein Einlagerungsgrad von $2/3$ erreicht wurde. "Stages" wurden nicht beobachtet.

Bei der Darstellung der Wasserstoffbronzes H_xVS_2 wurden je nach Darstellungsmethode zwei unterschiedliche Phasen erhalten. Bei der chemischen Umsetzung von LiVS_2 mit einer 0.1M H_2SO_4 -Lösung wurde eine $\text{H}_{0.59}\text{VS}_{1.73}$ -Phase erhalten, wogegen bei der elektrochemischen Reduktion nur ein Wasserstoff-

Einlagerungsgrad von $H_{0.48}VS_2$ möglich war. In 70 Stunden entstand durch freiwillige Auslagerung des Wasserstoffs eine stabile $H_{0.28}VS_2$ -Endphase.

Bei der elektrochemischen Einlagerung von Kupferionen wurden während der Reduktion sechs Zweiphasen- und sechs Einphasengebiete durchlaufen. Kein anderes Wirtsgitter zeigte so viele Zwischenphasen. Zu Beginn der Reduktion trat eine hexagonale Kupferphase auf, in der die Kupferionen Oktaederplätze besetzten. Ab einem Einlagerungsgrad von $0.47 e^-/VS_2$ wandelte sich diese Phase in eine monokline um, in der die Kupferionen tetraedrische Koordination besaßen. Als Endphase wurde eine $CuVS_2$ -Phase erhalten.

Bei der elektrochemischen Einlagerung von Silberionen wurde ein Zweiphasengebiet bis zu einem maximalen Einlagerungsgrad von $0.47 e^-/VS_2$ beobachtet, in dem Wirtsgitter und eine monokline Silberphase koexistierten, wobei das Silber tetraedrische Koordination besaß.

Die $1s-VSe_2$ -Phase zeigte kinetische Hemmungen bei der Einlagerung von Kupferionen. Zunächst trat eine hexagonale Kupferphase mit oktaedrisch koordinierten Kupferionen auf. Diese Phase wandelte sich bei einem Einlagerungsgrad von $0.49 e^-/VSe_2$ in eine monokline Phase mit tetraedrisch koordinierten Kupferionen um. Als Endphase wurde die $CuVSe_2$ -Phase erhalten.

Bei der thermischen Phasenumwandlung der $Cu_{0.5}VS_2$ -Phase wurde im Temperaturbereich von $444^\circ C$ bis $504^\circ C$ der kubische Spinell CuV_2S_4 erhalten. Bei der $Cu_{0.5}VSe_2$ -Phase wurde bei $420^\circ C$ die Umwandlung der monoklinen Ausgangsphase in den bis dahin unbekannten tetragonalen CuV_2Se_4 -Spinell beobachtet. Ein kubischer Spinell wurde nicht gefunden.

Die $3s-Ta_2S_2C$ -Phase erwies sich als sehr inaktiv. Zur elektrochemischen Darstellung der hydratisierten Kationenphasen bedurfte es hoher Stromstärken, um einen quantitativen Umsatz zu erzielen. Alle Kationenphasen hatten die hexagonale $3s$ -Form. Der Elektronentransfer lag im Mittel bei $0.37 e^-/Ta_2S_2C$, ohne daß Zwischenphasen auftraten. Die Darstellung der Kationenphasen aus Ta_2S_2C , das durch Auslagerung von Kupfer aus $Cu_{0.67}Ta_2S_2C$ erhalten wurde, zeigte keine Vorteile gegenüber thermisch dargestelltem Ta_2S_2C .

Bei der Umsetzung von Ta_2S_2C mit einer $0.1M H_2SO_4$ -Lösung wurde eine bis dahin unbekannte $H_{0.34}Ta_2S_2C$ -Phase dargestellt. Die elektrochemische Darstellung der Kupferphase bzw. der Übergangsmetallphasen gelang nicht.

Tag der Promotion: 18.12.1986

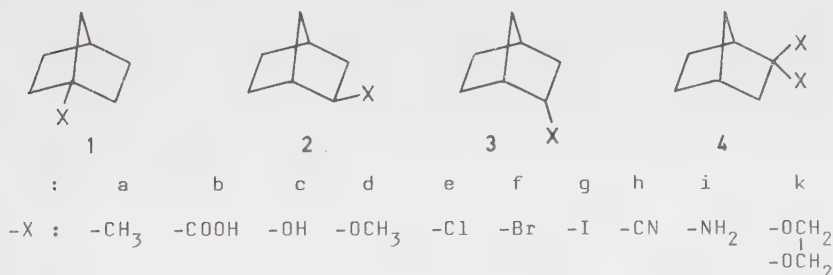
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. M. Klessinger

Korreferent: Prof. Dr. H.-J. Schäfer

Der Einfluß von Substituenten auf ^{13}C - ^{13}C -Kopplungs-
konstanten über eine und mehrere Bindungen
von Rudolf Berres

Um den Einfluß von Substituenten auf die $J(\text{C},\text{C})$ -Kopplungskonstanten und speziell auf die geminale Kopplung unter der Berücksichtigung der Elektronenstruktur und der geometrischen Struktur zu untersuchen, wurden die folgenden Bicyclo[2.2.1]-heptanderivate experimentell untersucht. Diese bieten den Vorteil fester Konformationen (definierte Valenz- und Diederwinkel).



Unter der Annahme der Additivität der einzelnen Kopplungswege (Mehrwegemechanismus) wurden die von den einzelnen Wegen herrührenden Kopplungsbeiträge diskutiert.

Gleichzeitig wurden umfangreiche Berechnungen der geminalen $J(\text{C},\text{C})$ -Kopplungskonstanten an geeigneten Modellsystemen (Propan und entsprechende Derivate) durchgeführt. Deren Ergebnisse wurden zur Interpretation der experimentell ermittelten Konstanten herangezogen. Anhand dieser theoretischen und experimentellen Untersuchungen ergibt sich für die geminalen $J(\text{C},\text{C})$ -Kopplungskonstanten folgendes Bild:

Die Kopplungskonstante des unsubstituierten Kopplungsweges ist klein und negativ (≈ -2 Hz).

Die Substitution des mittleren C-Atoms des Kopplungsweges führt zu einer positiven Verschiebung der Kopplungskonstanten. Besitzt der Substituent einen starken -I-Effekt, kommt es zu einem Vorzeichenwechsel der Kopplungskonstanten. Die Zweitsubstitution führt zu einer algebraischen Additivität der Substituenteneffekte.

Bei endständiger Substitution weist die Kopplungskonstante eine Abhängigkeit vom Diederwinkel auf, den der Substituent und die C-Atome des Kopplungsweges miteinander bilden. Zusätzlich zeigt sich eine Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom I-Effekt der Substituenten. So bewirken Substituenten mit + I-Effekt grundsätzlich eine positive Verschiebung der Konstanten, die jedoch relativ gering ausfällt (Differenz $\approx 0,5$ Hz). Substituenten mit - I-Effekt verschieben bei Diederwinkeln $\leq 120^\circ$ die Kopplungskonstante ins Negative. Bei Winkeln um 180° liegt dagegen eine so starke positive Verschiebung vor, daß wiederum ein Vorzeichenwechsel erfolgt. Zudem ist eine deutlich größere Differenz zwischen minimaler und maximaler Kopplungskonstante (≈ 5 Hz) vorhanden. Liegen endständig zwei Substituenten vor, so kommt es zu einer Additivität der Substituenteneffekte in Abhängigkeit von den Diederwinkeln, den die Substituenten jeweils mit dem Kopplungsweg bilden.

Für die vicinale $J(C,C)$ -Kopplung gilt, daß der Einfluß eines Substituenten auf die Kopplungskonstante sekundär ist. Eine Relation zwischen der Größe des Einflusses und der Elektronegativität des Substituenten ließ sich nicht nachweisen. Die Substitution im Kopplungsweg bewirkt eine geringfügige negative Verschiebung der Kopplungskonstanten. Disubstitution führt zu einer Additivität.

Bei endständiger Substitution erfolgt eine geringe positive Verschiebung der Kopplungskonstanten. Im Fall von Disubstitution konnte keine Additivität festgestellt werden.

Die Einflüsse von Substituenten auf die $^1J(C,C)$ -Kopplungskonstante können mit der seit langem bekannten Frei-Bernstein-Beziehung erklärt werden.

(Tag der Promotion: 18.12.1986)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. A. Heesing

Korreferent: Prof. Dr. M. Klessinger

Zum Mechanismus der thermischen und der homogen-katalysierten
Dehydrierung von Dihydronaphthalinen
von Martin Brock

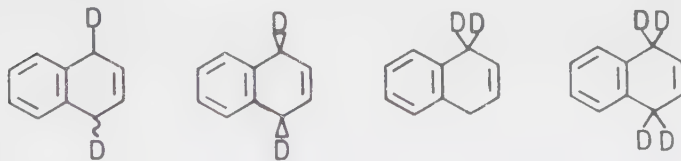
Für die Wasserstoffübertragung zwischen organischen Molekülen werden in der Literatur zweistufige und pericyclische Mechanismen kontrovers diskutiert.

Ziel dieser Arbeit war es, den Ablauf von zwei Wasserstoff-Übertragungs-Methoden bei Dihydroarenen zu untersuchen.

I. Thermisch induzierte Wasserstoffübertragung von Chinone

Die beiden reaktiven Chinone o-Chloranil und Dicyanodichlorbenzochinon boten sich als Akzeptoren an. Als Wasserstoff-Donator diente 1,4-Dihydronaphthalin, bei dem eine pericyclische Reaktion symmetrie-erlaubt und sterisch möglich ist.

Für die mechanistischen Untersuchungen wurden vier regio- und stereoselektiv deuterierte Isotopomere in hoher Isotopomeren-Reinheit erstmalig dargestellt:



Kinetische Untersuchungen zu Reaktionsordnung und Lösungsmittel-einfluß, die Messung von kinetischen Isotopeneffekten mit Hilfe von Konkurrenzreaktionen, die Ermittlung der Produkt-Isotopeneffekte sowie Tracer-Experimente zur Stereochemie der Wasserstoff-abstraktion und zum H/D-Äquilibrieren ergaben nur für einen zwei-stufigen, polaren Mechanismus ein in sich konsistentes Bild: Nach einer primären Hydridabstraktion wird im zweiten Schritt innerhalb eines engen Ionenpaares ein Proton strikt cis-selektiv übertragen.

Ergänzt wurden diese Befunde durch weitere Untersuchungen:

- Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes der Hydridabstraktion.
- CNDO/2-Rechnungen zur Geometrie und Ladungsverteilung im Charge-Transfer-Komplex aus Dihydronaphthalin und Chinonen als Modell für die Geometrie im Übergangszustand.

Alle Ergebnisse sind deutbar durch eine stark fixierte, koplare Anordnung im Übergangszustand. Die C...H...C(O)-Gruppierung muß darin stark gewinkelt sein. Die Hydrid-Übertragung erfolgt mit einer erheblichen Beteiligung des nichtklassischen Tunnelns.

Bei stark erhöhter Temperatur reagiert 1,4-Dihydronaphthalin als radikalischer H-Donator. Dies konnte durch Umsetzung mit Anthracen nachgewiesen werden. Ein in der Literatur diskutierter pericyclischer Ablauf ist damit widerlegt.

II. Homogen-katalysierte Wasserstoff-Übertragung

Als Katalysator diente der besonders reaktive $\text{CoH}_3(\text{P}(\text{Ph})_3)_3$ -Komplex. Hier wurden das 1,2-Dihydronaphthalin und seine (bekannten) Isotopomeren als Wasserstoff-Donatoren und zugleich -Akzeptoren eingesetzt.

Durch Untersuchung der Kinetik, der Isotopeneffekte und durch Tracer-Experimente konnte der Ablauf der mehrstufigen Dehydrierung geklärt werden.

Der erste Schritt ist eine oxidative Addition des Donators an das Kobalt zu einem Allyl-Intermediären. Hierbei wird bevorzugt das 2-H des 1,2-Dihydronaphthalins abgelöst.

Der zweite Schritt der Wasserstoff-Übertragung erfolgt zu $\geq 90\%$ stereoselektiv aus der cis-Position.

Vor der Übertragung des Wasserstoffs auf ein zweites Molekül Edukt tritt H/D-Äquilibrieren auf.

(Tag der Promotion: 18.12.1986)

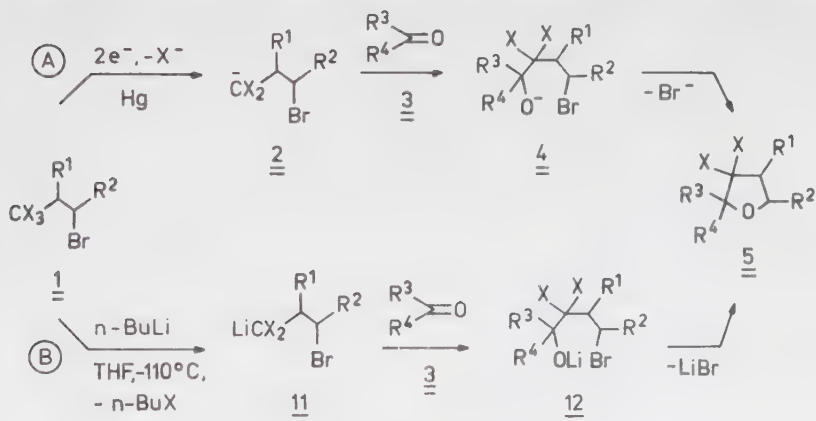
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. H.J. Schäfer

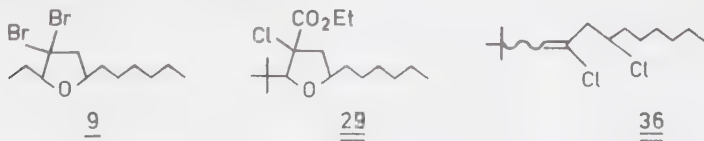
Korreferent: Prof. Dr. T. Kauffmann

Reaktionen elektrochemisch oder metallorganisch erzeugter
Dichloro-Carbanionen mit Carbonylverbindungen zu
Dichloroxolanen und deren Umwandlung
von Harald Claus

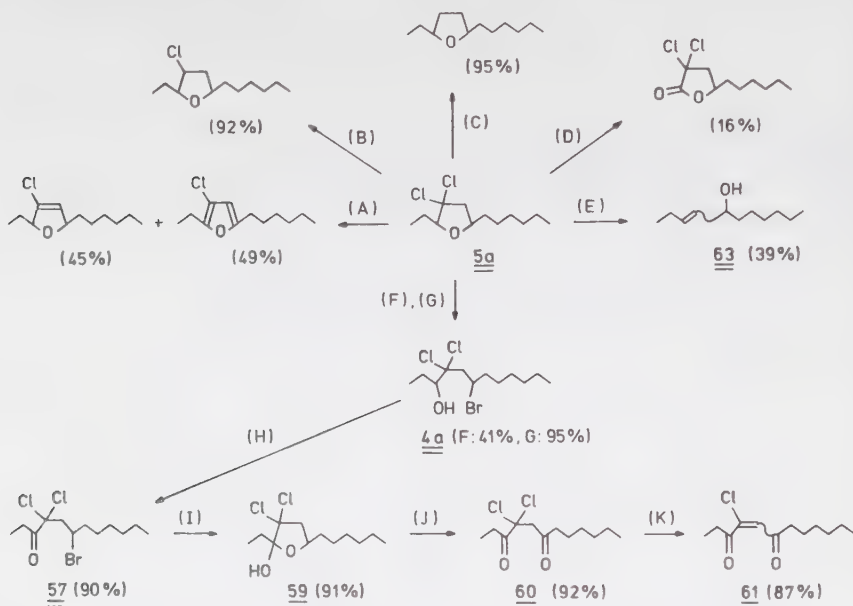
3,3-Dichloroxolane (5, X=Cl) lassen sich durch elektrochemische Reduktion (Weg A) von 3-Brom-1,1,1-trichloralkanen (1, X=Cl) oder in besserer Ausbeute über einen Lithium-Halogen austausch (Weg B) in Gegenwart von Carbonylverbindungen (3) darstellen.



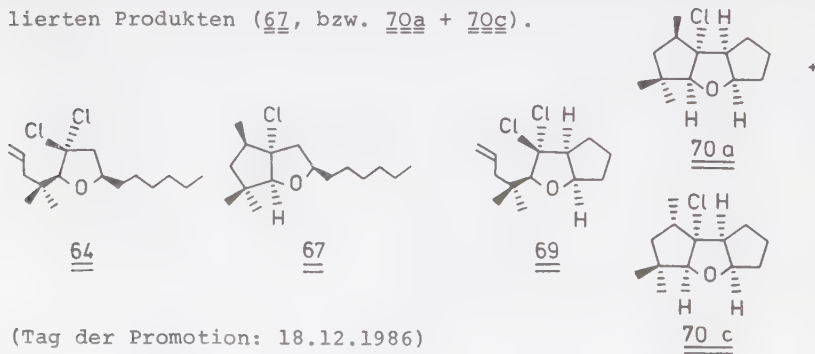
Analog wurde ein 3,3-Dibromoxolan (9) elektrochemisch aus einem 1,1,1,3-Tetrabromalkan (1, X=Br) gewonnen. Der Lithium-Halogen austausch an einem 2,2,4-Trichloralkansäureester erzeugte einen 3-Chloroxolan-3-carbonsäureester (29). 1,1,3-Trichloralkylphosphonsäureester hingegen reagierten zu Wittig-Horner-Reaktionsprodukten wie 36.



Die chemischen Eigenschaften der bislang unbekannten 2,5-Dialkyl-3,3-dichloroxolane wurden anhand chemischer Umwandlungen der Verbindung 5a untersucht. (Bereits in der Diplomarbeit beschriebene Produkte sind nicht nummeriert.)



2-(Alk-1-en-4-yl)-substituierte 3,3-Dichloroxolane (64, 69) reagierten mit bemerkenswerter Diastereoselektivität in radikalisch initiierten 5-exo-trig Cyclisierungen zu cyclopentaaelierten Produkten (67, bzw. 70a + 70c).



(Tag der Promotion: 18.12.1986)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. B. Franck

Koreferent: Prof. Dr. A. Heesing

Strategien zur Synthese thio-analoger

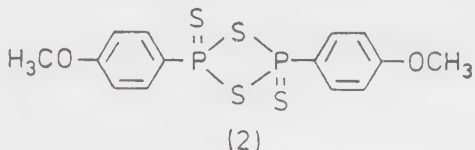
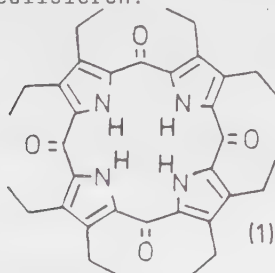
Oxoporphyrine:

Anwendungen und Ergebnisse

von Bernd Fietzke

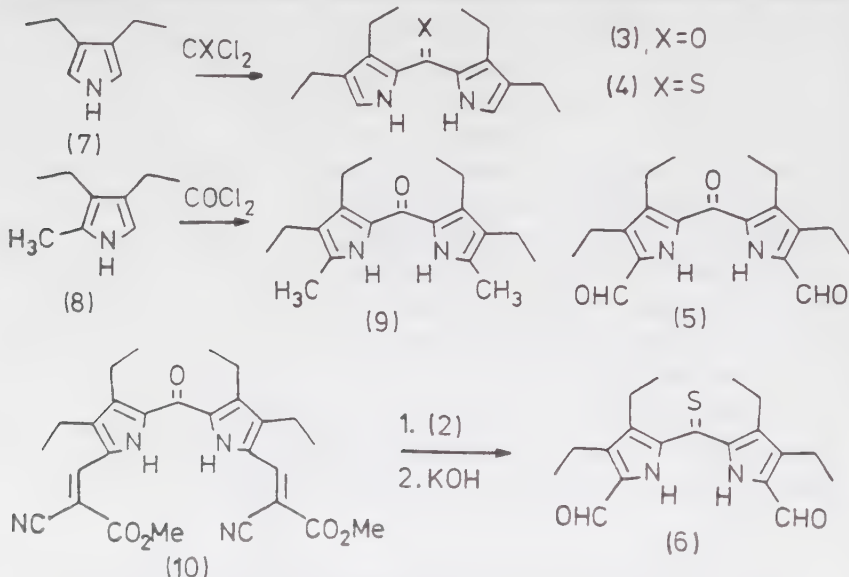
Verbindungen wie das Octaethyl-xanthoporphyrinogen (1) besitzen aufgrund ihres amidartigen Charakters keine Carbonyl-reaktivität. Ersetzt man in Amiden den Sauerstoff durch Schwefel, so findet man bei den thio-Verbindungen die für weitere Umsetzungen erforderliche Reaktivität. Im Rahmen der Dissertation wurden verschiedene Wege, Schwefelatome an den meso-Positionen des Porphyrinsystems einzuführen, untersucht.

Der direkte Weg über einen Sauerstoff/Schwefel-Austausch am Xanthoporphyrinogen (1) mit dem Lawesson-Reagens (2) oder anderen, klassischen Schwefelungsreagenzien ließ sich nicht realisieren.

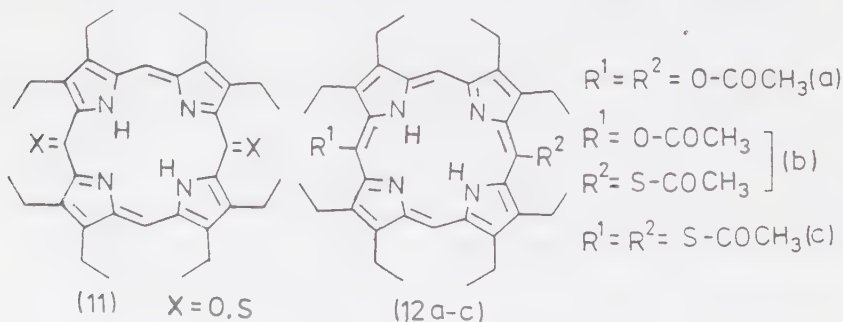


Durch Abwandlung der MacDonald-Kondensation gelang es erstmals zwei Dipyrrolylketone bzw.-thione zu cyclischen Pyrroltetrameren (12a-c) umzusetzen. Die Kondensationsbausteine (3) und (4) sowie (5) und (6) wurden aus dem 3,4-Diethylpyrrol (7) bzw. dem 3,4-Diethyl-2-methylpyrrol (8) durch Reaktion mit Phosgen und Thiophosgen hergestellt. Der Dialdehyd (5) war durch Oxidation des Dimethyl-dipyrrolylketons (9) in Ausbeuten um 53% zugänglich. Dagegen gelang die Synthese des Dipyrrolylthions (6) nur über Verbindung (10). Die Verwendung von Cyanessig-

säuremethylester als Aldehydschutzgruppe gestattet, zum einen die Einführung des Schwefels und zum anderen den Erhalt der Thiocarbonyl-Struktur bei der Abspaltung. Die Thioverbindung (6) konnte so mit einer Gesamtausbeute von 20% gewonnen werden.



Bei der Kondensation in Acetanhydrid wandelten sich die erwarteten Verbindungen vom Typ (11) spontan in die Acetoxy- bzw. Thioacetoxy-porphyrine (12a-c) um. Diese Reaktion ist analog der Umwandlung eines Chinons in sein Hydrochinonacetat.



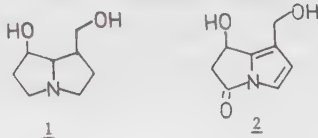
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. W. Flitsch

Korreferent: Prof. Dr. A. Heesing

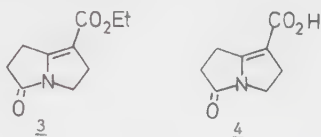
Beiträge zur Synthese polyfunktioneller Pyrrolizidine
von Klaus Hampel

Dihydroxypyrrolizidine 1 und 2 sind Bestandteil weitverbreiteter Alkaloide, die aufgrund Ihrer Eigenschaften mannigfaltiges Interesse finden ¹⁾.



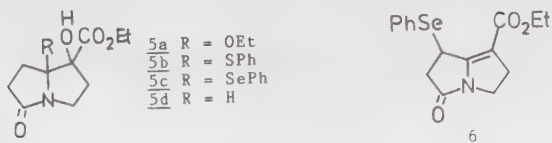
Ausgehend vom leicht zugänglichen Pyrrolizidinester 3 ²⁾ wurden gezielte Synthesen dieser N-Brückenkopfbicyklen angestrebt.

Eine selektive Reduktion der Lactam- oder Estergruppe von 3 gelang ebensowenig wie eine alkalische Hydrolyse; durch Umsetzung mit Trimethylsilyljodid konnte die Säure 4 erhalten werden.



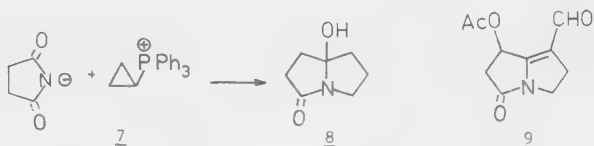
Die Oxidation der Enamid-Doppelbindung mit $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ in Ethanol führte stereoselektiv zum Ethoxypyrrolizidin 5a mit E-ständiger Hydroxyl- und Ethoxylgruppe. Mit meta-Chlorperbenzoesäure verlief die Reaktion sterisch unspezifisch. Da eine selektive Eliminierung der Ethoxygruppe nicht gelang, wurden die Thiophenyl- und Selenophenylderivate 5 dargestellt. Die oxidative Eliminierung am Thioether blieb erfolglos, die analoge Reaktion des Selenids 5c führte zum Hydroxyester 5d.

Das Selenopyrrolizidinon 6 entstand nach Umsetzung von 3 mit Phenylselenenylchlorid durch anschließende Allylumlagerung. Eine Substitution der Phenylselenenylgruppe durch eine Hydroxygruppe gelang nicht.



Günstiger verliefen Funktionalisierungsreaktionen, die anschließend an eine neuartige Gerüstsynthese durchgeführt wurden:

Wittig-Olefinierung von Succinimid mit dem Phosphoniumsalz 7 ergab das Hydroxypyrrolizidinon 8, welches durch Umsetzung mit Bleitetraacetat und nachfolgende Vilsmeier-Reaktion zum Aldehyd 9 umgesetzt wurde.



Ausgehend vom Aldehyd 9 sollten die Dihydroxypyrrolizidine 1 und 2 auf konventionellen Wegen ²⁾ zugänglich sein.

Literatur:

1) D. J. Robins, Nat. Prod. Rep. 1984, 235.

2) W. Flitsch und P. Rußkamp, Liebigs Ann. Chem. 1983, 521.

Tag der Promotion: 17. Juli 1986

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster

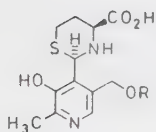
Referent: Priv.-Doz. Dr. G. Bringmann

Korreferent: Prof. Dr. F. Spener

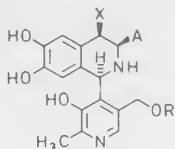
Endogene Pyridoxyl-Alkaloide im Säugerorganismus -
Synthese, Analytik, Isotopenmarkierung und *in vivo*-Nachweis
von Stephan Schneider

Die Leichtigkeit, mit der sich die Pictet-Spengler-Kondensation im Rahmen biomimetischer Alkaloid-Synthesen *in vitro* nachvollziehen läßt, führte schon früh zu der Annahme, daß dieses Reaktionsprinzip nicht nur enzymatisch bei der Alkaloid-Biosynthese in Pflanzen, sondern auch nicht-enzymatisch im Säugerorganismus ablaufen könnte. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit modernen analytischen Methoden die Entstehung Alkaloid-artiger Vitamin B₆-abgeleiteter Kondensationsprodukte im Säugerorganismus zu untersuchen.

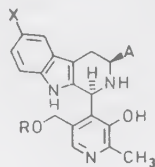
In vorgeschalteten *in vitro* Modelluntersuchungen zur Entstehung der Alkaloide wurde zunächst die Kondensationsneigung der körperversetzten Aldehyde Pyridoxal und Pyridoxalphosphat mit biogenen Aminen und Aminosäuren unter physiologischen Bedingungen zur Synthese jeweils mehrerer Vertreter der Strukturtypen 1, 2, 3 und 4 genutzt, deren Stereochemie aufgeklärt wurde.



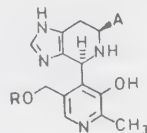
1



2



3



4

R = H, PO₃H₂

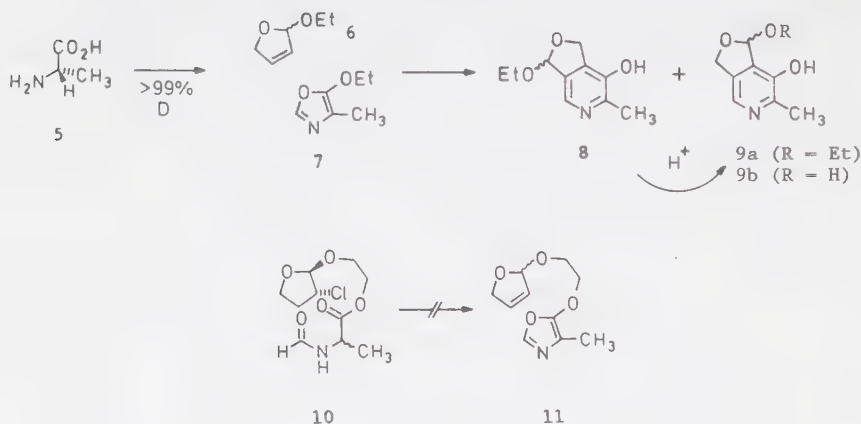
A = H, CO₂H

X = H, OH

Auf der Basis Ionenpaar-assistierter Umkehrphasen-HPLC fand man erstmalig für diese z.T. extrem polaren Heterocyklen Bedingungen, die ihre effiziente chromatographische Auftrennung und Detektierung in niedrigen Konzentrationen auch in komplexer biologischer Umgebung gestatteten. Die besten Ergebnisse bezüglich Auflösung und Nachweisempfindlichkeit (1-2 ng/250 µl) erzielte man mit einem phosphorsäuren, Dodecylsulfat-haltigen Laufmittel.

Mit dieser empfindlichen Analytik ließ sich die Kinetik der Kondensationsreaktionen in wäßrigem Medium und in Gegenwart biologischen Materials *in vitro* verfolgen. Für die Bildung von Tetrahydroisochinolininen aus Pyridoxal bzw. Pyridoxalphosphat ermittelte man Geschwindigkeitskonstanten von 0.3 bis 3.3 l/mol·s, die teilweise deutlich über den entsprechenden Werten des Acetaldehyds lagen, des bewiesenen Vorläufers endogener Alkaloide im Menschen.

Für quantitative massenspektrometrische Analysen wurde $[CD_3]$ Pyridoxal (9b) bereitgestellt. Diels-Alder-Reaktionen, in denen erstmalig das Dienophil 6 mit dem in Pyridoxin-Synthesen gängigen Oxazol (hier in der aus L-Alanin (5) zugänglichen isotopenmarkierten Form 7) umgesetzt wurde, lieferten die isomeren Pyridoxal-Acetale 8 und 9a. Versuchen, die Regioselektivität durch eine intramolekulare Reaktionsführung zu steigern, stand die Unzugänglichkeit der verbrückten Verbindung 11 u.a. aus dem Ester 10 entgegen. Stattdessen eröffnete man mit der erfolgreichen Umwandlung von 8 in das erwünschte Regioisomere 9a einen leistungsfähigen Zugang zu 9b, dessen Markierung biomimetisch in die verschiedenen Alkaloid-Gerüste eingeführt wurde.



In Tierexperimenten zur Bildung von Pyridoxylisochinolin-Alkaloiden konnten mittels HPLC-Analytik, umgekehrter Isotopenverdünnungsanalyse und enzymatischer Derivatisierung die phosphorylierten Heterocyklen 2 ($X = H$, $R = PO_3H_2$, $A = CO_2H$ bzw. H) in Blut und Leber von Ratten nachgewiesen werden.

Aus dem Institut für Biochemie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. A. Lezius
Koreferent: Prof. Dr. F. Spener

Immobilisierung von DNA Polymerase I aus Escherichia coli -
kovalente Bindung über Cystein-Thiol
von Dorothee Friedrich

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, DNA Polymerase I aus Escherichia coli durch kovalente Bindung über Cystein-Thiol zu immobilisieren. Als geeignete feste Träger wurden "aktivierte Thiol-Sepharose 4B" und "Thiopropyl-Sepharose 6B" ermittelt.

Zur Bindung des Enzyms konnte die offenbar nicht essentielle Cystein-Thiolgruppe durch Reduktion mit niedermolekularen Thiolen und deren Entfernung durch Gelfiltration direkt vor der Immobilisierung für die Thiol-Disulfid-Austauschreaktion mit dem jeweiligen Träger verfügbar gemacht werden. Auf diese Weise ließen sich DNA Polymerase I sowie ihr großes Fragment, das "Klenow-Fragment", immobilisieren. Die gelungene Immobilisierung der DNA Polymerase I und des Klenow-Fragmentes ergab in Verbindung mit bekannten Daten zur Aminosäuresequenz des Enzyms deutliche Hinweise zur Identifizierung der bindefähigen Cystein-Thiolgruppe. Sowohl DNA Polymerase I als auch ihr großes Fragment erwiesen sich im trägergebundenen Zustand als enzymatisch aktiv.

Für beide Träger wurden die optimalen Immobilisierungsbedingungen durch Variation der Pufferzusammensetzung, des pH-Wertes, der Reaktionszeit und -temperatur ermittelt. Für das Immobilisierungsverfahren wurde ein analytischer "packed bed"-Rückflußenzymreaktor entwickelt. Damit konnte direkt nach der Immobilisierung die Polymerase-Reaktion wiederholt unter identischen Bedingungen durchgeführt werden.

An beiden Trägern wies das Enzym trotz seiner hohen relativen Molekülmasse von 103 000 eine gute Beladungsdichte am Träger auf. Für die Thiopropyl-Sepharose 6B ließ sich im Vergleich zur aktivierten Thiol-Sepharose 4B eine zehnfach höhere Beladungsdichte erzielen.

Für die immobilisierte DNA Polymerase I wurde die Abhängigkeit der Aktivität vom pH-Wert, der Substratkonzentration, der Salzkonzentration und der Temperatur jeweils für beide Träger ermittelt. Das immobilisierte Enzym zeigte an beiden Trägern eine im Vergleich zum gelösten Enzym veränderte pH-, Substrat- und Temperaturabhängigkeit. Beim optimalen pH-Wert sowie bei Erhöhung der Substratkonzentration und der Temperatur konnte eine signifikante Aktivitätssteigerung der immobilisierten DNA Polymerase I erzielt werden.

Gegenüber dem Enzym in Lösung wurde für die immobilisierte DNA Polymerase I an beiden Trärgelen eine deutlich verbesserte Lager- und Operationsstabilität nachgewiesen. So ließ sich das Enzym bis zu einem halben Jahr in Lang- und Kurzzeitinkubationen wiederholt einsetzen.

Aufgrund der gut erhaltenen Aktivität sowie der Lager- und Operationsstabilität des Enzyms im trägergebundenen Zustand, die eine mehrfache Wiederverwendung ermöglichen, ist immobilisierte DNA Polymerase I grundsätzlich auch für eine industrielle Nutzung geeignet.

Tag der Promotion: 18. Dezember 1986

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. G. Sicking

Korreferent: Prof. Dr. Dr. E. Wicke

Hochaufgelöste Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) sowie Dissoziations- und Austauschexperimente mit Wasserstoff als Methoden zur Aufklärung des Aktivierungsprozesses bei Metall-Wasserstoff-Systemen.

von Bernhard Jungblut

Ziel der Arbeit war, eine detaillierte Modellvorstellung zum Mechanismus der Wasserstoffaufnahme bei den Systemen TiFeH_x , ZrMn_2H_x und $\text{TiMn}_{1,5}\text{H}_x$ zu erarbeiten. Dazu wurden einerseits Messungen zum Isotopenaustausch (H,D) durchgeführt, die Auskunft über die Dissoziations- und Phasendurchtrittsreaktion des Wasserstoffs liefern. Andererseits wurde die Oberfläche der Systeme mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) untersucht, um Informationen über den Bindungszustand der Legierungskomponenten zu gewinnen.

Für die Isotopenaustauschmessungen wurde ein Kreislaufreaktor neu entwickelt, der Deuterium als Tracer verwendet. Diese Apparatur verfolgt massenspektrometrisch den HD- und D_2 -Gehalt der Gasphase als Funktion der Reaktionszeit. Durch erstmaligen Einsatz eines rechnergesteuerten Einsperrvolumens konnte die Auswertung ohne Fehler auf den Anfang der Reaktion ausgedehnt werden. Ein wesentliches Merkmal der Anlage ist, daß sie vollständig von einem Rechner gesteuert wird.

Die Ergebnisse der Austauschmessungen zeigen, daß bei $\text{TiMn}_{1,5}$ und ZrMn_2 die Dissoziation des Wasserstoffs nicht für den Isotopenaustausch geschwindigkeitsbestimmend ist. Vielmehr muß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der anschließenden Durchtrittsreaktion aus dem adsorbierten Zustand in den absorbierten Zustand liegen. Die für den Isotopenaustausch insgesamt gemessene Aktivierungsenergie sollte also diesem Phasendurchtritt zuzuordnen sein. Beimengungen von Luft zum Wasserstoff in der Gasphase haben weder auf die Dissoziation noch auf die Gesamtreaktion einen wesentlichen Einfluß. Dieses legt die Vermutung nahe, daß der Luftsauerstoff bei der Katalyse nicht stört; es ist sogar denkbar, daß er für die katalytische Aktivität der Oberfläche mitverantwortlich ist.

Zur näheren Erforschung dieses Gesichtspunktes dienten die Messungen mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie, die zu einer hochauflösenden Methode

ausgebaut wurde. Hierzu wurden mathematische Verfahren zur Entfaltung von Linienverbreiterungen, die von apparativen Effekten sowie von inelastischen Streuprozessen der Auger-Elektronen herrühren, erarbeitet und erprobt.

Anhand von entfalteten Spektren an elementarem Zr und Ti nach Wasserstoff- bzw. Sauerstoffexposition gelang es, durch Analyse der Feinstruktur Hydride zu identifizieren und eindeutig von Oxiden zu unterscheiden. Die jeweils typischen Feinstrukturen (fingerprints) wurden mit Berechnungen der elektronischen Zustandsdichtefunktionen verglichen.

Mit Hilfe dieser fingerprints konnte nachgewiesen werden, daß eine "in-situ" Aktivierung von ZrMn_2 mit Wasserstoff darin resultiert, daß Zr zur Oberfläche segregiert und dort (zunächst) oxidisch, vermutlich als " Zr(OH)_x "-Spezies, vorliegt. Dieser Spezies wird zu Beginn des Aktivierungsprozesses die katalytische Aktivität bei der Wasserstoffaufnahme zugeordnet. Die Unempfindlichkeit der Substanz gegen Luft, die bei den Isotopenaustauschmessungen festgestellt wurde, steht mit diesem Befund in Einklang. Ein ähnlicher Mechanismus kann auch für $\text{TiMn}_{1,5}$ angenommen werden.

Die AES-Untersuchungen an TiFe zeigen, daß hier unter H_2 -Einfluß Ti zur Oberfläche segregiert und dort überwiegend hydriert vorliegt. Dieser Zustand der Oberfläche charakterisiert bereits die Endphase des Aktivierungsprozesses beim TiFe . Es ist daher naheliegend, daß auch beim $\text{TiMn}_{1,5}$ und ZrMn_2 (nach "Herauswaschen" der Verunreinigungen durch wiederholte H_2 -Behandlungen) im Endzustand ein Ti- (Zr-) Hydrid die katalytische Oberflächenaktivität übernimmt.

Dieses "Herauswaschen" von in der Legierung gelösten Verunreinigungen konnte bei allen drei Systemen mit Hilfe des Restgasmassenspektrometers beobachtet werden und stellt mit der gleichzeitig ablaufenden Segregation von Ti bzw. Zr einen wesentlichen Teilschritt bei der Aktivierung der Speichermaterialien dar.

Tag der Promotion: 18.12.1986

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie
der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. B. Unterhalt

Korreferent: Prof. Dr. G. Blaschke

Reaktionen von Sulfonylchloriden
mit Aminosäuren und deren Estern

von Georg-Andreas Hanewacker

In Vorversuchen wurden verschiedene N-mono- und N,N-disubstituierte Amidosulfonylchloride dargestellt. N,N-Dimethylamidosulfonylchlorid reagierte erwartungsgemäß mit Methylamin zum N,N,N'-Trimethyl-sulfonyldiamid, dessen Proton leicht durch kernsubstituierte Benzylhalogenide ersetzt werden konnte.

Mit Aminosäureestern verschiedener Konfiguration waren symmetrische Sulfonyldiamide zu gewinnen.

Zum Aufbau asymmetrischer Sulfonyldiamide wurden verschiedene - u.a. solche in der Literatur als süß schmeckend beschriebene - Aminosäuren in Form ihrer Ester mit N-alkyl- und N,N-dialkylsubstituierten Amidosulfonylchloriden zur Reaktion gebracht. Die zumeist öligen Produkte besitzen einen bitteren Geschmack und neigen unter thermischer Belastung zu Symmetrisierungen.

Um eine Umkehrung des Syntheseweges zu erreichen, wurde Sulfonylchlorid an Aminosäureester (Glycin, Alanin) angeknüpft.

Diese N-Chlorsulfonyl-aminosäureester ließen sich mit Aminen und Aminosäureestern zu unsymmetrischen Verbindungen umsetzen.

Aufgrund der Hydrolysestabilität des N,N-Dimethylamidossulfonylchlorids gelang sogar die Anbindung an freie Aminosäuren in 2N Alkalihydroxid-Lösung.

Bei Versuchen, N-methylierte Sulfonyldiamide durch alkalische Hydrolyse in die entsprechenden Säuren zu überführen, war die Bildung eines neuen Ringsystems, des 3-Oxo-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxids, zu beobachten.

Durch Variation der Aminosäuren und der Amine wurden die Möglichkeiten bzw. Grenzen dieser Ringschlußreaktion eingehend untersucht und zahlreiche 2- und 4-substituierte 3-Oxo-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxide dargestellt.

Die Untersuchung einer Verbindung auf antiepileptische Wirksamkeit ergab keine Aktivität.

Die Synthese eines Schwefelsäureanalogen des Suosans und ähnlicher Verbindungen führte zu zwei schwach süß schmeckenden Produkten.

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. B. Unterhalt

Korreferent: Prof. Dr. G. Blaschke

Darstellung von strukturanalogen Verbindungen des Cyclandelats

von Peter Gores

Cyclandelat (Mandelsäure-cis-3,3,5-trimethylcyclohexylester), ursprünglich als Spasmolytikum entwickelt, wird als Calciumantagonist bei zerebralen Stoffwechsel- und Durchblutungsstörungen eingesetzt.

Zunächst wurden Chargen unterschiedlicher Herkunft (Cyclandelat Fa. Pfannenschmidt, Natil^R, Spasmocyclon^R) analysiert. Deren Diastereomerenzusammensetzung konnte dabei durch GC und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Eine genaue Bestimmung über die ¹H-NMR-Spektroskopie war dagegen nicht möglich.

Zur Darstellung strukturanaloger Verbindungen wurden bioisostere Strukturelemente ausgetauscht, indem der Phenylrest des Cyclandelats gegen einen Thienyl- oder Pyridylrest ersetzt wurde. Im einzelnen konnten synthetisiert und charakterisiert werden:

2-Thienyl-, 3-Thienyl-, 2-(3-Methylthienyl)-, 2-(5-Methylthienyl)-, 2-(3-Bromthienyl)-, 2-(5-Bromthienyl)-, 2-(3-Chlorthienyl)-, 2-(5-Chlorthienyl)-, 3(2,5-Dichlorthienyl)-, 3-(2,5-Dimethylthienyl)- und 3-Pyridyl- α -hydroxy-essigsäure-cis-3,3,5-trimethylcyclohexylester.

Im Zuge dieser Untersuchungen gelang es, die isomeren Thienyl-1,3-dithian-2-carbonsäuren und deren Ester sowie eine Reihe substituierter Thienyl- α -ketocarbonsäuren, die zum Teil als Hydrate anfallen, zu beschreiben.

Die 3-Pyridyl- α -oxo-essigsäure wurde entgegen den bisherigen Berichten als Monohydrat isoliert. Durch spektroskopische Befunde konnte gezeigt werden, daß die α -Ketogruppe in Lösung nicht existiert; vielmehr ist eine Hydratstruktur anzunehmen.

Die 2- und 3-Thienylanalogen wurden im HET-Test toxikologisch untersucht. Dabei verhielt sich die 2-Thienylverbindung ähnlich toxisch wie Natil^R und Spasmocyclon^R, die 3-Thienylverbindung war dagegen erheblich weniger toxisch.

Die 3-Thienyl- und die 3-Pyridylanalogen werden z. Z. auf ihr Ca²⁺-antagonistisches Wirkprofil getestet.

Die 2-Thienyl-, 3-Thienyl- und 3-Pyridyl- α -oxo-essigsäurecycloheptylester

wurden zu den entsprechenden cyclohexylähnlichen α -Hydroxyessigsäureestern reduziert.

Führte man den Reduktionsschritt mit fermentierenden Hefen durch, so wurde eines der beiden Enantiomere bevorzugt gebildet. Die Enantiomerenausbeute und damit der Drehsinn des Enantiomerengemisches war von der Struktur des Aromaten abhängig. So entstand bei der Umsetzung mit Trockenhefe aus der 3-Pyridylverbindung bevorzugt das rechtsdrehende, aus den Thienylverbindungen dagegen das linksdrehende Isomer. Die Enantiomerenausbeuten lagen bei den Reduktionen des 2-Thienylketoesters sowohl mit Trockenhefe als auch mit *Saccharomyces cerevisiae* signifikant höher als bei denen der 3-Thienylverbindung.

Der 2-Thienylhydroxyester wurde bei der Fermentation mit *Saccharomyces cerevisiae* bevorzugt als linksdrehendes, mit *Schizosaccharomyces pombe* hingegen als rechtsdrehendes Isomer erhalten.

Durch Reduktion mit chiralen Boranen (B-isopinocampheyl-9-borabicyclo-(3.3.1)-nonan aus (+)- bzw. (-)- α -Pinen) war die gezielte Darstellung von (+)- und (-)-2-Thienyl- α -hydroxy-essigsäurecycloheptylester mit hoher optischer Ausbeute möglich.

Die Enantiomerenausbeute vorgenannter Reduktionen war nach Derivatisierung der α -Hydroxyester mit (+)- α -Methoxy- α -trifluormethyl-phenylessigsäure (MTPA) sowohl kapillargaschromatographisch als auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmbar.

Diese MTPA-Ester konnten durch GC analytisch getrennt werden.

Anhand der $^1\text{H-NMR}$ - und GC-Daten gelang auf empirische Art und Weise die Zuordnung der absoluten Konfiguration zu den links- bzw. rechtsdrehenden Isomeren.

Aus dem Institut für Pharm. Chemie der Universität Münster

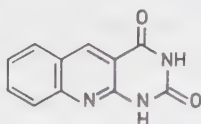
Referent: Prof. Dr. Dr. med. J. Reisch

Koreferent: Prof. Dr. B. Unterhalt

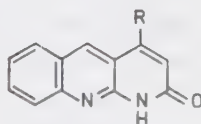
Arzneimittelsynthetische Studien am Modell
des Acronycins und des Flavins -
Anellierte Imidazole aus N-Propinylamid-Vorstufen
von Mathias Scheer

Durch die Friedländer-Kondensation wurden tricyclische, linear angeordnete Heterocyclusen hergestellt, die Ausgangspunkt für die Synthese von Verbindungen sein sollten, in denen Strukturelemente des Flavins und des Acronycins kombiniert sind.

Die bekannte Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Barbitursäure zum Pyrimido[4,5-b]chinolin-2,4-dion (1) wurde auf die Reaktion des Aldehyds mit tautomerfähigen Hydroxypyridinen erweitert. Mit 2,6-Dihydroxypyridinen entstanden die Benzo-[b][1,8]naphthyridine 2 und 3. Bei der Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit 3-Cyano-2,4,6-trihydroxypyridin entstand neben dem aufgrund der Literaturangaben üblichen Benzo-[b][1,6]naphthyridin 5 auch das Benzo[b][1,8]naphthyridin-Isomer 4.

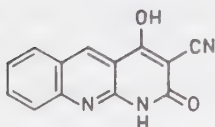


1

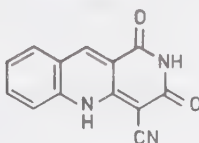


2: R = H

3: R = CH₃



4



5

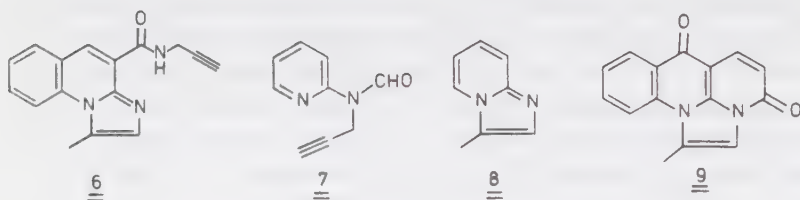
Die Struktur von 4 und damit indirekt auch die Struktur von 5 wurden durch die Gegensynthese, bei der die Stellung

der Heteroatome durch den Syntheseweg festgelegt war, bewiesen.

Unter den Bedingungen Natriumhydrid / DMF / Alkylhalogenid ließen sich bei den Verbindungen 1, 2, 3 und 4 selektiv die Amidstickstoffe substituieren. Neben den Methylderivaten, die für NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Ringsysteme nützlich waren, wurden die Prop-2-ynyl- und 3-Methylbut-2-enylderivate hergestellt.

Bei der Behandlung des 1,3-Diprop-2'-inylpyrimido[4,5-b]-chinolin-2,4-dions mit Ameisensäure wurde eine Cyclisierung zum Imidazo[1,2-a]chinolinderivat 6 beobachtet.

Diese neuartige Cyclocondensation konnte durch die Übertragung auf die Cyclisierung des 2-(N-Formyl,N-prop-2'-inyl)-aminopyridins (7) zum 3-Methylimidazo[1,2-a]pyridin (8) näher untersucht und ihre allgemeine Anwendbarkeit bestätigt werden.



Ein weiteres Produkt der ameisensauren Cyclisierung von N-Prop-2-inylamiden zum 8-ständigen Stickstoff eines Heteroaromaten war das 1-Methylbenzo[b]imidazo[1,2,3-ij][1,8]naphthyridin-4,7-dion (9), das beim Erhitzen des 1-Prop-2'-inylbenzo[b][1,8]naphthyridin-2-ons mit Ameisensäure entstand.

Dieses neue, N,N-verbrückte Ringsystem besitzt mit dem linearen N-Heterotricyclus als Grundgerüst und dem daran ankondensierten, nicht linearen Imidazolring Strukturelemente des Acronycins und des Flavins.

Tag der Promotion : 18. Dezember 1986

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. G. Blaschke

Korreferent: Prof. Dr. B. Unterhalt

Analytik, Pharmakokinetik und Metabolismus
ausgewählter Antidepressiva

von Ludger Wedy

Antidepressiva werden bei der Langzeitbehandlung von Depressionen in der Humanmedizin verwendet. Mißbräuchliche Anwendung finden sie häufig aufgrund ihrer kardiotoxischen Wirkung beim Suizid. Für die Bestimmung von Blutplasmaspiegel bei therapeutischer Dosierung und für gerichtlich verwertbare Nachweise und Gehaltsbestimmungen bei Intoxikationen wurde eine Analysenmethode erarbeitet, mit der die handelsüblichen Antidepressiva und deren Hauptmetaboliten in Serum, Blut, Urin und Organen im selben Arbeitsgang identifiziert und quantitativ bestimmt werden können.

Die Extraktion der Wirkstoffe erfolgte nach enzymatischem Proteinabbau bei Organen und nach enzymatischer Glucuronidspaltung bei Urin durch Adsorption an Amberlite XAD-2. Blut und Serum wurden direkt mit XAD-2 behandelt. Durch eine sich anschließende Desorption mit Dichlormethan ließen sich störende Begleitstoffe aus dem Probenmaterial fast vollständig entfernen.

Nach der Extraktion wurden die Antidepressiva und ihre Hauptmetaboliten durch GC an einer 25 m langen Quarzkapillare mit chemisch gebundenem OV-1 getrennt und mit dem N-FID oder durch massenspektrometrische Detektion nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Je nach Wirkstoff und Detektionsmethode lag die Bestimmungsgrenze bei 50 bis 1000 pg.

Die HPLC-Trennung der untersuchten Substanzen erfolgte an einer 25 cm langen Säule mit der Umkehrphase RP-8 und Tetraäthylammoniumphosphat-Puffer (pH 2.5). Bei der Detektion mit dem UV-Detektor (220 nm) lag die Nachweisgrenze je nach Wirkstoff zwischen 1 und 10 ng.

Die erarbeiteten Methoden fanden ihre Anwendung bei der Bestimmung von pharmakokinetischen Parametern für Maprotilin, Trimipramin und Amoxapin sowie einzelner Metaboliten.

Die Plasmahalbwertszeiten betrugen für Maprotilin 30 Stunden, für Desmethylnmaprotilin 39.8 Stunden, für Trimipramin 16.5 Stunden, für Amoxapin 6.5 Stunden und für 8-Hydroxyamoxapin 19.5 Stunden. Die Verteilungsvolumina wurden mit 22.1 l/kg für Maprotilin, 24.6 l/kg für Desmethylnmaprotilin, 27.5 l/kg für Trimipramin, 42.4 l/kg für Amoxapin und 24.5 l/kg für 8-Hydroxyamoxapin berechnet.

Die Ergebnisse der Wirkstoffbestimmungen wurden teilweise durch die Kopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie abgesichert. Einigen Metaboliten, die bei der Biotransformation von Trimipramin entstehen, konnte aus den Massenspektren die Struktur zugeordnet werden.

In Fütterungsversuchen mit Schweinen wurde nach der Schlachtung der Tiere die Wirkstoffverteilung von Amoxapin, 7-Hydroxyamoxapin und 8-Hydroxyamoxapin im Blut, im Urin, in der Leber, in den Nieren, im Gehirn und in der Lunge untersucht.

Ferner wurden die erarbeiteten Methoden auf ihre Einsetzbarkeit für routinemäßige Blutplasmaspiegelbestimmungen im klinischen Labor getestet. In Zusammenarbeit mit den behandelnden Ärzten bestimmte man die Wirkstoffspiegel einiger Antidepressiva bei Patienten, um deren Compliance zu überprüfen.

In der forensisch-toxikologischen Chemie wurden die Methoden angewendet, um einen Suizid mit Dibenzepin aufzuklären. Ferner wurde das Verteilungsverhalten von Dibenzepin und Desmethyldibenzepin nach der Aufnahme einer toxischen Dosis im Blut, im Urin, in der Leber, in den Nieren und im Gehirn beim Menschen beschrieben.

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. K. Eichner

Korreferent: Prof. Dr. H.-P. Thier

Beitrag zur Analytik und zum Abbauverhalten
von AMADORI-Verbindungen

von Matthias Reutter

Es wurde das Vorkommen der durch MAILLARD-Reaktion gebildeten AMADORI-Verbindungen in Gemüsetrockenprodukten sowie deren Abbauverhalten bei der Lagerung und beim Erhitzen der mit Wasser rekonstituierten Trockengemüse untersucht. Die AMADORI-Verbindungen sowie einige Abbauprodukte wurden auf ihre Eignung als Indikatoren einer thermischen Belastung und auf ihre Aussagekraft hinsichtlich nachteiliger sensorischer Veränderungen bei der Weiterverarbeitung derartiger Trockenprodukte geprüft.

Dazu wurden zunächst 19 AMADORI-Verbindungen als Vergleichssubstanzen präparativ hergestellt und eine HPLC-Analysenmethode mit spezifischer Detektion entwickelt. Die Trennung der AMADORI-Verbindungen gelingt mit einem Acetonitril-Phosphatpuffergemisch an einer Kieselgel-DEAE-Anionenaustauschersäule. Durch Nachsäulenderivatisierung der getrennten Verbindungen mit einer alkalischen Triphenyltetrazoliumchloridlösung und photometrischer Bestimmung des entstehenden roten Formazans erreicht man eine empfindliche und sehr spezifische Detektion. Mit dieser Methode wurden in verschiedenen industriell hergestellten Gemüsetrockenprodukten die Gehalte der einzelnen AMADORI-Verbindungen bestimmt und mit den durch konventionelle Aminosäureanalyse erzielten Ergebnissen verglichen. Die HPLC-Methode zeichnet sich durch eine wesentlich verbesserte Trennleistung, durch eine geringere Analysenzeit und eine wesentlich größere Spezifität aus.

Diese Methode ermöglichte erstmals den Nachweis und die quantitative Bestimmung der als Leitsubstanz geeigneten Fructosepyrrolidoncarbonsäure in einer großen Zahl an thermisch belasteten Gemüseprodukten. Dieses spezifische, sehr stabile Cyclisierungsprodukt von Fructoseglutamin und Fructoseglutaminsäure wird bei der Aminosäureanalyse nicht erfaßt. Die Cyclisierungsreaktion erfolgt besonders leicht unterhalb von pH 6, wie die Modelluntersuchungen ergaben. Fructoseglutamin und Fructoseglutaminsäure zeigen daher im Säuren eine geringe Stabilität und unterscheiden sich damit charakteristisch von allen übrigen AMADORI-Verbindungen.

Die gleichzeitige Bestimmung der Fructosepyrrolidoncarbonsäure neben den übrigen AMADORI-Verbindungen mit der neu entwickelten HPLC-Methode ermöglicht daher eine wesentlich zuverlässigere Beurteilung der thermischen Belastung bei der Herstellung bzw. einer Schädigung bei der Lagerung von Gemüsetrockenprodukten als mit herkömmlichen Methoden.

Weiterhin wurde beispielhaft die Bildung von Isovaleraldehyd durch Streckerabbau beim Erhitzen von AMADORI-Verbindungen mit Leucin im wäßrigen System untersucht. Es zeigte sich, daß in dem für Gemüseprodukte relevanten pH-Bereich die oft in hohen Konzentrationen vorliegende Fructoseglutaminsäure und das Fructoseglutamin nur einen geringen Beitrag zur Isovaleraldehydbildung leisten. Die daraus primär entstehende, stabile Fructosepyrrolidoncarbonsäure geht nicht in den STRECKER-Abbau ein. Bei allen anderen AMADORI-Verbindungen zeigte die Isovaleraldehydbildung eine deutliche Korrelation zur Abbaugeschwindigkeit der AMADORI-Verbindungen. Sie ist pH-abhängig und bei höheren pH-Werten begünstigt. Zur Abschätzung einer möglichen Isovaleraldehydbildung und der damit verbundenen sensorischen Abwertung bei thermisch belasteten Gemüseprodukten über den Gehalt an AMADORI-Verbindungen müssen daher Fructoseglutamin und Fructoseglutaminsäure unberücksichtigt bleiben.

Aus dem Institut für Mineralogie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. W. Hoffmann

Korreferent: Prof. Dr. H. Kroll

Der Einsatz neuer mathematischer Optimierungsverfahren zur Verfeinerung
von Kristallstrukturen und die Entwicklung eines konvergenzverbesserten
Rechenprogramms.

von Rolf Krüsemann

Alle bisherigen Rechenprogramme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Programme also zur Lösung des zugehörigen nichtlinearen Ausgleichsproblems, beruhen im Kern der mathematischen Optimierung auf dem klassischen Gauß'schen Least-Squares-Verfahren. Trotz des hohen Standes ihrer Entwicklung, die stets auf den Ausbau der physikalisch realistischen Modellfunktion für die Meßdaten gerichtet war, sind diese Programme jedoch in ihrem Optimierungsprinzip immer mit den typischen Schwächen der gewöhnlichen Gauß-Newton-Methode behaftet.

Ein in seinen wesentlichen Zügen anderes Strukturverfeinerungsprogramm (MS-FQO) wurde völlig neu konzipiert. Dafür wurden zwei neue Optimierungsalgorithmen jüngerer Datums, NLSCON nach einer modifizierten Gauß-Newton-Methode (von Deuffhard, 1976) und OPRQP nach einer Variable-Metrik-Methode (von Biggs, 1978), auf das umfangreiche und numerisch sensible Ausgleichsproblem der Strukturverfeinerung zugeschnitten und auf der Basis eines bewährten Strukturverfeinerungsprogramms (MS-FLS, von Stöckelmann, 1975) in ein neues Konzept eingebunden.

Im Mittelpunkt des Interesses steht die Absicht, das lokale und globale Konvergenzverhalten der bisher üblichen Strukturverfeinerungsprogramme nach der gewöhnlichen Gauß-Newton-Methode, repräsentiert durch MS-FLS, mit den beiden in MS-FQO verwendeten Optimierungsverfahren zu verbessern. Die unterschiedliche Wirkungsweise der drei Methoden, insbesondere des sogenannten Line-Search in OPRQP, wurde an einer einfachen Modellstruktur anschaulich darge-

stellt und analysiert. So konnten Ansätze herausgearbeitet werden, die zu Modifikationen an den Optimierungsalgorithmen führten, welche wiederum die an sich schon positiven Effekte noch verstärken. Die verschiedenen Stärken und Schwächen der Algorithmen werden beim Vergleich der drei Methoden deutlich.

Die Wirkung von Abstandsbedingungen, die mit den neuen Verfahren erstmals als echte, sogenannte explizite nichtlineare Restriktionen im mathematischen Sinne behandelt werden können, wurde an einigen Beispielen im Hinblick auf das Konvergenzverhalten der Algorithmen untersucht. Dabei steht einer generellen, insbesondere mit NLSCON erzielten Konvergenzverbesserung ein gelegentlicher Konvergenzverlust mit OPRQP aufgrund der Konkurrenz der Restriktionen mit der eigentlich zu minimierenden Least-Squares-Funktion gegenüber.

Die Verfeinerung einer realen Struktur zeigt die Möglichkeiten und Grenzen des neuen Strukturverfeinerungsprogramms MS-FQO auf. Die festgestellte prinzipielle Wirkungsweise verliert mit wachsender Dimension des Ausgleichsproblems an Bedeutung. Trotzdem konnte ein für die gesamte Konvergenz entscheidender Erfolg erzielt werden. Durch die flexiblere Arbeitsweise der modifizierten, konvergenzrobusteren Optimierungsverfahren besteht im Gegensatz zu MS-FLS eine höhere Chance, mit schlechten Startwerten die gesuchte Lösung zu finden.

Tag der Promotion: 18.12.1986

Aus dem Institut für Mineralogie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. H. Böhm

Koreferent: Prof. Dr. W. Hoffmann

**Dielektrische Messungen am Beryll ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)
und an einer Natrium-Calcium-Sulfat-Phase**

von Wolfgang Nagel

An undotierten und mit Alkali-dotierten Berylleinkristallen, die nach der Hochtemperatur-Schmelzflußmethode gezüchtet worden waren, sollten mit Hilfe der Impedanzspektroskopie elektrische Leitfähigkeiten bestimmt werden.

Die Impedanzmessungen erfolgten nach dem Wechselstrom-/Spannungsmeßverfahren mit einem neu entwickelten mikroprozessorgesteuerten Meßplatz im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 700 °C.

Beryll ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) kristallisiert als Ringsilikat, einer Untergruppe der Gruppensilikate, in der Raumgruppe $P6/mmc$. Parallel zur c-Achse verlaufen Strukturkanäle (pro Elementarzelle ein Kanal), die eine typische Flaschenhalsform mit Verengungen in Höhe der (SiO_4) -Tetraederschichten aufweisen.

Durch gekoppelten Ersatz eines Strukturkation K^{+n} durch ein Ion mit der Ladung $+(n-1)$ und einem Alkalikation sollten die im undotierten Beryll leeren Kanäle entweder mit Na, K oder Cs in unterschiedlicher Konzentration dotiert werden.

Die verschiedenen Untersuchungsmethoden, mit denen die Alkali-dotierten Berylle untersucht worden sind, haben bewiesen, daß man mit der Impedanzspektroskopie an den gezüchteten Kristallen nicht die Ionenleitung als Materialeigenschaft der Alkali-Berylle bestimmt, sondern die Leitfähigkeit von Substanzen, die als Verunreinigungen in die Kristalle eingelagert sind. Diese Substanzen haben sich während der Synthese aus den Flußmittelkomponenten gebildet.

Die Natrium-Calcium-Sulfatkristalle mit der Zusammensetzung $\text{Na}_{1,6}\text{Ca}_{0,2}\text{SO}_4$ wurden aus der Schmelze nach dem BRIDGEMAN/STOCK-

BARGER-Verfahren synthetisiert. An Probenscheiben, die entweder parallel oder senkrecht zur c-Achse geschnitten waren, wurden Impedanzspektren zur Bestimmung der spezifischen Ionenleitfähigkeit gemessen. Außerdem erfolgten röntgenographische und lichtmikroskopische Untersuchungen.

Die Experimente zeigen, daß die Kristalle bei Raumtemperatur in einer monoklinen Tieftemperaturphase kristallisieren. Die Precession-Röntgenaufnahmen der (hk0)-Ebene weisen ein pseudohexagonales Reflexdiagramm auf.

Die Röntgen- und Lichtmikroskopuntersuchungen zeigen, daß beim Aufheizen bei ca. 280 °C entweder eine Phasenumwandlung in eine niedersymmetrische Modifikation des monoklinen Systems oder eine Entmischung in die Phasen $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})$ und $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ erfolgt. Diese strukturelle Veränderung wird durch die dielektrischen Messungen deutlich bestätigt.

Bei etwa 440 °C ändert sich nochmals die Aktivierungsenergie der Ionenleitung. Diese Änderung entspricht keinem Phasenübergang in dem bisher bekannten Phasendiagramm. Die Umwandlung in die hexagonale Hochtemperaturphase des Na-Ca-Sulfats, die homöotyp zur $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{I})$ -Struktur ist, erfolgt hiernach erst bei ca. 540 °C. Die Precessionaufnahmen der (hk0)-Ebene zeigen ein streng hexagonales Reflexmuster.

Bei den dielektrischen Messungen kommt dieser Phasenübergang durch eine deutliche Änderung der Aktivierungsenergie der untersuchten Leitfähigkeit zum Ausdruck. Die Aktivierungsenergie nimmt mit steigender Temperatur von $E=1,15$ eV im Bereich der monoklinen Tieftemperaturmodifikation über $E=0,75$ eV bis zu $E=0,58$ eV diskontinuierlich ab. Die Messungen führen zu dem Resultat, daß man besonders die hexagonale Modifikation der $\text{Na}_{1,6}\text{Ca}_{0,2}\text{SO}_4$ mit einer spezifischen Ionenleitfähigkeit von $\sigma=7,4 \cdot 10^{-2} \text{ OHM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 450 °C als "schnellen" Festkörperionenleiter bezeichnen kann.

Die dielektrischen Messungen in Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung führten zu richtungsabhängigen Werten. Eine Anisotropie der spez. Ionenleitfähigkeit war somit nicht zu beobachten.

Tag der Promotion: 18.12.1986

Aus dem Institut für Zoologie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. D. Ribbert

Korreferent: Prof. Dr. W. Janning

Cytologische Untersuchungen an Polytän- und Metaphasechromosomen von "*Lucilia sericata*" (Diptera: Calliphoridae)
von Ludger Beckmann

In den Kernen der Borstenbildungszellen des Scutellums aus Puppen von *L. sericata* sind Polytänchromosomen zu finden, die wegen ihrer hohen cytologischen Qualität die Aufstellung von photographischen Chromosomenkarten ermöglichen. In den Kernen sind 5 Polytänchromosomen mit einem maximalen Polytäniegrad von $2048n$ ausgebildet, die Geschlechtschromosomen sind als lockere Chromatinaggregate repräsentiert. Diploide Metaphasekerne aus larvalen Neuroblasten lassen 5 Autosomenpaare und 1 Heterosomenpaar erkennen, wobei die Heterosomen im Weibchen ein homomorphes, im Männchen dagegen ein heteromorphes Erscheinungsbild zeigen.

Ziel dieser Arbeit war es, eine möglichst vollständige cytologische Analyse der Polytänchromosomen in den Trichogenzellen von *L. sericata* zu erarbeiten, des weiteren sollten Bandierungsparameter der Metaphasechromosomen mit cytologischen Besonderheiten des polytänen Satzes korreliert werden. Vergleiche mit den entsprechenden cytologischen Daten bei anderen Calliphoriden sollen zur Analyse der Chromosomenevolution bei den Calliphoridae beitragen.

Das Bandenmuster der Polytänchromosomen von *L. sericata* läßt im Vergleich zu *Calliphora erythrocephala* insgesamt nur 4 Inversionen erkennen; weitere Vergleiche mit anderen Calliphoriden-Arten ergaben ähnlich niedrige Zahlen an Inversionen. Das Bandenmuster scheint während der evolutiven Aufsplitterung der Calliphoriden also kaum verändert worden zu sein. Die cytologische Analyse der Polytänchromosomen hat weiter ergeben, daß bestimmte Positionen innerhalb der Chromosomen eine auffallende Tendenz zu Brüchen und/oder unspezifischen Verklebungen zeigen. Diese Positionen sind z. T. mit Positionen identisch, die sich

bei der autoradiographischen Untersuchung des Reduplikationsverhaltens als spät reduplizierend herausgestellt haben. Das Zusammentreffen dieser 3 Kriterien gilt als starkes Indiz für die Anwesenheit von interkalarem Heterochromatin an diesen Positionen. Einige Positionen interkalaren Heterochromatins stimmen bei *L. sericata* und *C. erythrocephala* überein, sind also ebenso wie das Bandenmuster im Zuge der Evolution sehr konservativ beibehalten worden.

Die autoradiographische Analyse des Reduplikationsverhaltens hat weiterhin ergeben, daß der Reduplikationszeitpunkt homologer Banden sehr variabel ist, väterlicher und mütterlicher Anteil eines Polytänchromosoms können sich also im Reduplikationsverhalten unterscheiden.

Die Polytänchromosomen zeigen eine deutlich unstatistische Verteilung von Paarungslücken entlang ihrer Achse; insbesondere die kinetochorialen Chromosomenbereiche liegen meist gepaart vor. Die Chromatinaggregate von X- bzw. Y-Chromosom sind im Trichogenzellkern voneinander zu unterscheiden.

In diploiden Neuroblastenkernen entspricht das Y-Chromosom in Größe und Gestalt dem kurzen Arm des X-Chromosoms. Sowohl X- wie Y-Chromosom zeigen eine sekundäre Konstriktion. Die durchgeführten Silberfärbungen haben gezeigt, daß der Nukleolenbildungsort bei *L. sericata*, ebenso wie bei allen anderen daraufhin untersuchten Arten, an der sekundären Konstriktion lokalisiert ist.

Nach "C-Banding" erscheint das Y-Chromosom vollständig, das X-Chromosom zu 65 % heterochromatisch. Darüber hinaus lassen 2 der 5 Autosomenpaare nach dieser Färbung ein reproduzierbares Bandenmuster erkennen.

Andere Bandierungstechniken, wie "G-" und "N-Banding", lieferten an *Lucilia*-Chromosomen durchgeführt, keine eindeutigen Ergebnisse, ebensowenig wie die fluoreszenzmikroskopische Analyse der Metaphasechromosomen mit "Hoechst 33258".

(Tag der Promotion: 12.12.86)

Aus dem Institut für Zoologie der Universität Münster

Referent : Prof. Dr. G. Dücker

Korreferent: Prof. Dr. D. Kuhlmann

Multiple Ortsdiskrimination über optische Anweiser.

Untersuchungen an Scuriden.

Von Christel Luscher

Viele Tiere benutzen auffallende Objekte im Gelände als Orientierungsmarken, um sich in ihrem Lebensraum zurechtzufinden. Das Wiedererkennen visuell erfaßter Gestalt- und Farbeindrücke und die gleichzeitige Verbindung mit einem bekannten Ort sichern das Überleben des Tieres in seiner Umwelt. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage nach der Leistungsfähigkeit für das Lösen derartiger Zuordnungsprobleme an Eichhörnchen (*Sciurus vulgaris fuscoater*, ALTUM 1876) und Streifenhörnchen (*Eutamias sibiricus*, LAXMANN 1769) untersucht. Von diesen Arten ist bekannt, daß sie unter natürlichen Lebensbedingungen markante, gut sichtbare Merkmale als Orientierungshilfen nutzen, z.B. beim Auffinden angelegter Futtervorräte.

In einer Sprungapparatur mit 5 nebeneinander angeordneten Wahl Türen lernten die Hörnchen, nach einem optischen Anweiser jeweils eine dieser 5 Türen zu öffnen. Bei einer anweisergemäßen Wahl konnte das Versuchstier die Tür über einen Hebel Druck öffnen, um an eine Futterbelohnung zu gelangen (multiple Ortsdiskrimination). Welche Tür zu entriegeln war, wurde dem Tier über die Musterkarten angezeigt, die in identischer Form als Anweiser auf allen 5 Türen sichtbar waren. Welchem Muster welche Tür zugeordnet werden mußte, lernten die Tiere sukzessiv. Beherrschten sie eine Zuordnungsaufgabe, so wurde ein neues Muster durch eine besondere Andressur eingeführt und dann mit dem bereits bekannten Anweiser in einem unregelmäßigen Wechsel geboten. Auf diese Weise lernten die Tiere zunächst 5 verschiedene schwarz-weiß gestaltete Handlungsanweiser zu unterscheiden und jeden mit dem Aufsuchen eines bestimmten Ortes zu verbinden. Hatte das Versuchstier diese 5 Zuordnungsaufgaben gelernt, wurden nacheinander 3 Türen zusätzlich mit farbigen Anweisern "besetzt", d.h. die rechte, linke und mittlere Tür mußte nun weiterhin geöffnet werden, wenn das entsprechende schwarz-weiße Muster gezeigt wurde, aber auch, wenn auf allen Tü-

ren rote, blaue oder gelbe Musterkarten zu sehen waren. Beherrschte ein Tier die Gesamtaufgabe, so mußte es 8 verschiedene Handlungsanweiser kennen, mit deren Hilfe es von den 5 Türen die richtige herausfand.

Zum Abschluß der Untersuchung konnten die Hörnchen auf 5 schwarz-weiße Anweiser richtig handeln. Nur ein Streifenhörnchen löste lediglich 4 entsprechende Aufgaben. Darüber hinaus wählten die übrigen Tiere mit Ausnahme eines Eichhörnchens zusätzlich noch nach farbigen Anweisern: letztlich konnte ein Streifenhörnchen insgesamt 6 verschiedene Anweiser mit der richtigen Ortswahl beantworten, 4 Eichhörnchen gelang es, 7 Anweiser zu befolgen, und ein Eichhörnchen war in der Lage, 8 verschiedene optische Signale mit der richtigen Positionswahl zu verbinden. Die Streifenhörnchen lernten insgesamt langsamer als die Eichhörnchen. Die einzelnen Zuordnungsaufgaben besaßen für die Tiere unterschiedliche Schwierigkeitsgrade, die nicht durch die Musterunterscheidung, sondern überwiegend durch die Ortsdiskrimination bedingt waren. So war die Wahl der beiden Außenpositionen und der mittleren Tür für die Tiere relativ leichter als die Wahl der 2. Tür von links oder rechts. Bei den Falschwahlen wurden Ortspräferenzen festgestellt. Die Tiere wählten überwiegend das rechte oder linke Nachbarabteil des geforderten Wahlortes oder aber diejenige Tür, welche auf den neu in die Dressur aufgenommenen Anweiser hin aufgesucht werden mußte.

In einem Gedächtnistest 6 Monate nach Dressurabschluß beherrschten die Tiere noch einen Großteil der zuvor erlernten Aufgaben.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß Eichhörnchen und Streifenhörnchen in der Lage sind, sukzessiv gebotene Muster im "erinnerten" Vergleich abzurufen, mit einem Wahlort zu kombinieren und in eine adäquate Antwortreaktion umzusetzen. Sowohl die Komplexität der erreichten Lernleistung als auch die Ergebnisse des Gedächtnistests belegen, daß die hier untersuchten Sciuriden über ein leistungsfähiges Langzeitgedächtnis verfügen und entgegen früherer Annahmen unter Laborbedingungen komplexe Diskriminationsaufgaben erlernen können, wenn diese sich an der natürlichen Lebensweise der Tiere orientieren.

(Tag der Promotion 31. Oktober 1986)

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. R. Altevogt

Korreferent: Prof. Dr. D. Kuhlmann

Freilanduntersuchungen zur Ethologie, Ökologie und Populationsbiologie des Palmendiebes, *Birgus latro* L. (Paguridea, Crustacea, Decapoda), auf Christmas Island (Indischer Ozean)
von Holger Rumpff

Die Weihnachtsinsel wird anhand orographischer und klimatischer Daten als Lebensraum für *Birgus latro* vorgestellt. Die Populationsdichte ist in verschiedenen Arealen der Insel unterschiedlich hoch ($1 \text{ Tier}/60 \text{ m}^2$ bis $1 \text{ Tier}/150 \text{ m}^2$). Begünstigende Faktoren für die Populationsdichte sind: hohe Artenvielfalt und Dichte des Waldes und somit hohes Nahrungsangebot, feuchtes Klima und Ferne von anthropogenen Störungen. Die in drei verschiedenen Habitattypen erarbeiteten Größenklassenpolygone weisen übereinstimmende Ungleichmäßigkeiten auf, die auf einen von Jahr zu Jahr wechselnden Fortpflanzungserfolg der Gesamtpopulation schließen lassen, der möglicherweise durch jährlich unterschiedliche Wetterbedingungen und/oder für die Anlandung der Jungstadien ungünstige Strömungs- und Brandungsverhältnisse limitiert wird.

Die Hauptnahrung besteht aus Früchten zahlreicher Baum- und Straucharten wie: *Arenga listeri*, *Pandanus* spp., *Ficus* spp. und *Eugenia gigantea*. Als Neben- und Gelegenheitsnahrung nimmt *Birgus* Aas, Kokosnüsse und Mark umgestürzter A.-*listeri*-Stämme an; in seltenen Fällen erbeutet er *Gecarcoidea natalis*.

Die Beschreibung des differenzierten Schereneinsatzes verdeutlicht die Arbeitsteilung zwischen linker (größerer) und rechter Schere. *Birgus* öffnet Kokosnüsse, indem er die Keimlöcher durch teilweises Entfernen der Faserhülle freilegt, sie mit Schere oder erstem Gehbein durchbricht und die entstandene Öffnung mit der linken Schere erweitert. Die Druckkräfte der Scheren betrugen bei großen Individuen ca. $96 \text{ kp} = 942 \text{ N}$ (menschliche Kaukraft maximal $61 \text{ kp} = 600 \text{ N}$).

Die Kletterfähigkeit des Palmendiebes steht im Dienste sowohl des Nahrungserwerbes (Erreichen von Fruchtständen) als auch der Flucht.

Unter fruchtenden Bäumen sammeln sich große Anzahlen von Palmendieben. In solchen Konglobationen wird kein Individualabstand mehr eingehalten, innerartliche Aggression tritt nicht auf; die Dichte ist von Nahrungsangebot und Aktivitätsniveau abhängig (bis zu 14 Tiere/m²).

Die Palmendiebe der Weihnachtsinsel verhalten sich in der Regel nicht territorial, sondern durchwandern auf der Nahrungssuche weite Teile der Insel.

Im Vergleich zu anderen Populationen von *Birgus latro* ist auf Christmas Island das innerartliche Aggressionsniveau niedrig. Zwar ist das Repertoire an agonistischen Verhaltensweisen auch hier vollständig vorhanden, tritt jedoch selbst in intraspezifischen Konkurrenzsituationen nur selten auf. Die von anderen Populationen bekannte Dominanz größerer Tiere über kleine ist in nur geringem Maße ausgeprägt.

Das Aktivitätsniveau der Population hängt in erster Linie von der relativen Luftfeuchte ab (hoher Anteil aktiver Tiere bei hoher Luftfeuchte). Unter gleichen Luftfeuchtebedingungen besteht eine Präferenz für nächtliche Aktivität. Bei ca. 70% r.F. kommt die Tagaktivität weitestgehend zum Erliegen, während nachts noch ca. 1/4 der Population aktiv ist. Die inaktiven Tiere halten sich in natürlichen Verstecken auf, die im Habitat in großer Zahl vorhanden sind. Solche Nischen bieten den Krebsen ein feuchteres Mikroklima als die Umgebung und somit Schutz vor Austrocknung. Die hohe Mobilität der Individuen bedingt häufiges Wechseln der Ruheplätze.

Die *Birgus*-Population auf der Weihnachtsinsel zeigt Luxurierungsphänomene. Da kein Mangel an Nahrung und Versteckmöglichkeiten besteht, ist der innerartliche Konkurrenzdruck sehr gering. Die Population wird offenbar nur durch den in manchen Jahren ausbleibenden oder geringen Fortpflanzungserfolg limitiert.

(Tag der Promotion: 12. 12. 1986)

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut und der Abteilung für Physiologische Chemie und Pathobiochemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. W. Barz

Koreferent: Prof. Dr. K. von Figura

Biosynthese und Transport der lysosomalen sauren Phosphatase und der Einfluss von 1-Deoxynojirimycin auf den Transport der lysosomalen Enzyme Kathepsin D und β -N-Acetyl-Hexosaminidase in menschlichen Hautfibroblasten

von Peter Lemansky

Lysosomale Enzyme werden in menschlichen Zellen am rauen endoplasmatischen Retikulum synthetisiert und gelangen kotranslational in das Lumen dieses Zellkompartiments. Dort werden sie an bestimmten Akzeptorstellen mit triantennären, mannosereichen Oligosacchariden ausgestattet. Eine Antenne der auf die Polypeptidkette übertragenen Oligosaccharide weist drei terminale Glukosereste auf.

Aus dem endoplasmatischen Retikulum werden lysosomale Enzyme in den Golgiapparat transportiert und gelangen schliesslich in die Lysosomen. Im sauren Milieu der Lysosomen entfalten sie ihre abbauende katalytische Aktivität, mit der Makromoleküle praktisch jeder Stoffklasse zerlegt werden können. Die dabei freiwerdenden Bausteine werden dem Zellstoffwechsel wieder zugeführt. Auf dem Weg zum Zielort werden lysosomale Enzyme sowohl an ihrem Kohlenhydrat- als auch an ihrem Proteinanteil verändert. Bereits im endoplasmatischen Retikulum werden die drei terminalen Glukosen des Oligosaccharids durch die Glukosidasen I und II abgespalten. Im Golgiapparat werden dann Phosphatreste auf das C6-Atom von ein bis zwei Mannoseresten übertragen. Anhand dieser Mannose-6-phosphatreste werden lysosomale Enzyme von einem Rezeptorprotein erkannt (M6P-Rezeptor) und durch vesikulären Transport in die Lysosomen dirigiert. Nicht phosphorylierte lysosomale Enzyme ($<10\%$) werden sezerniert.

Bei den meisten lysosomalen Enzymen setzt nach dem Golgiapparat eine limitierte Proteolyse ein. Im Verlaufe dieser Proteolyse werden ein oder mehrere definierte Peptidstücke abgespalten, sodass aus einer höhermolekularen Vorstufe über Zwischenformen das reife lysosomale Enzym entsteht.

In Patienten mit der lysosomalen Speicherkrankheit Mucopolidosis II ist die Phosphorylierung lysosomaler Enzyme in Hautfibroblasten defekt. Diese Enzyme werden darum zum grössten Teil sezerniert. Als Konsequenz besitzen die Lysosomen dieser Zellen nur Restaktivitäten ihrer Enzyme und zeigen pathologische Anhäufungen von nicht abgebauten Substraten.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss des Glukoseanalogons 1-Deoxynojirimycin (DNM) auf den Transport der lysosomalen Enzyme Kathepsin D und β -N-Acetyl-Hexosaminidase in kultivierten, menschlichen Hautfibroblasten untersucht. DNM inhibiert die endoplasmatischen Glukosidasen kompetitiv und bewirkte eine vorübergehende Akkumulation der glukosylierten Vorstufen beider Enzyme. Nach zwei- bis dreistündiger Verzögerung wurden diese jedoch deglukosyliert und es erfolgte ein normaler Weitertransport in die Lysosomen. Daraus wurde geschlossen, dass Glukosreste von Oligosacchariden die Konformation der sie tragenden lysosomalen Enzyme beeinflussen und dass der Transport lysosomaler Enzyme vom endoplasmatischen Retikulum in den Golgiapparat abhängig ist von der korrekten Auffaltung ihrer Glykoproteinkette.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Biosynthese und der Transport der lysosomalen sauren Phosphatase untersucht. In menschlichen Hautfibroblasten wird die saure Phosphatase als eine 110 KDa-Vorstufe synthetisiert. Diese wird über verschiedene Zwischenstufen beginnend im endoplasmatischen Retikulum und Golgiapparat zu den reifen Formen mit Molekulargewichten von 57, 48 und 43 KDa prozessiert, welche sich in den Lysosomen nachweisen lassen. Diese frühe proteolytische Reifung der sauren Phosphatase unterscheidet sie von anderen lysosomalen Enzymen, sodass es zur Sekretion multipler Formen der sauren Phosphatase kommt. Weitere Besonderheiten der lysosomalen sauren Phosphatase sind ihre partielle Membrangebundenheit (ca. 50%) und ihre normale katalytische Aktivität in Hautfibroblasten von Mucopolipidosis II-Patienten. Auf Grund der normalen Aktivität der sauren Phosphatase in diesen Zellen nahm man bisher einen vom M6P-Rezeptor unabhängigen Transportweg an. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass zumindest der lösliche Anteil der lysosomalen sauren Phosphatase mannose-6-phosphatabhängig in die Lysosomen von Hautfibroblasten gelangt.

Tag der Promotion: 19.12.1986

Aus dem Institut für Geologie/Paläontologie der Universität
Münster

Referent: Prof. Dr. E.P. LÖHNERT

Koreferent: Prof. Dr. K. POLL

ISOTOPENGEOCHEMISCHE GASUNTERSUCHUNGEN IM SÜDLICHEN EMSLAND
UND IM EINFLUBBEREICH DES BRAMSCHER MASSIVS

von P. GERLING

Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe (KW) aus Lagerstätten im südlichen Emsland und im Einflubbereich des Bramscher Massivs können durch ihre molekularen Zusammensetzungen und ihre Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopenverhältnisse eindeutig in die genetischen Typklassen "Erdgas" und "Erdölgas" aus terrestrischen bzw. marinen Muttergesteinen differenziert werden.

Das Kohlendioxid der Erdgas-Lagerstätten läßt sich genetisch aufgrund seiner $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse als abiogenes Produkt einer Karbonatdissoziation infolge der Platznahme des Bramscher Intrusivs charakterisieren; die CO_2 -Gehalte nehmen mit zunehmender Entfernung vom Pluton ab. Das Kohlendioxid der Erdölgase ist aus einer Zersetzung organischer Substanz entstanden; in einigen Lagerstätten ist das Kohlendioxid (und das Methan) darüber hinaus infolge einer CO_2 -Reduktion (= bakterielle Methanbildung) isotopisch verändert.

Die Kohlenwasserstoffe und das Kohlendioxid aus oberflächen-nahen Sedimentproben (Teufen unterhalb 10 m) zeigen keinerlei Abhängigkeit von den petrographischen und atmosphärischen Rahmenbedingungen. Die in kleinen Mengen auftretenden Kohlenwasserstoffe sind in den Sedimenten bakteriell entstanden oder aus dem Untergrund dorthin eingewandert. Die genetische Signatur der KW aus dem Untergrund kann z.T. nicht genau bestimmt werden, da die isotopengeochemischen Parameter während des

Bohrvorganges durch pyrolytische Beeinflussung postgenetisch stark verändert wurden. Die unbeeinflussten Gase sind Mischgase von Erdölgasen geringer Reife mit Kohlegas des tieferen, erdgasführenden Stockwerks oder mit einem Erdölgas aus einem hochinkohlen marinen Muttergestein. Trotz der oben genannten Gasveränderungen zeigen die Kartierungen der KW eine deutliche Korrelation mit dem Auftreten von Erdöl bzw. Erdölmuttergesteinen im tieferen Untergrund. Mit der Kartierung der nicht sekundär veränderten thermischen KW in Oberflächensedimenten läßt sich der Einflußbereich des Bramscher Plutons im hier untersuchten Gebiet folgendermaßen umreißen: Im Norden einer südlich Lingen etwa E/W-streichenden Zone treten noch Mischgase mit Anteilen von Kohlegas auf; d.h., in dieser Zone ist das Oberkarbon noch produktiv. Südlich dieser Grenzzone ist das Oberkarbon bereits in einem unproduktiven Anthrazit-Stadium: Die oberflächennahen Sedimente enthalten nur noch Gase aus marinen, mesozoischen Muttergesteinen bzw. von ihnen gespeisten Lagerstätten. Dieser Befund wird durch die Lagerstättengase von Messingen und Suttrup gestützt.

Die Kohlendioxid-Gehalte der oberflächennahen Sedimente lassen sich weder über die genetische Gasansprache noch über die Regionalverteilung mit dem Untergrund verknüpfen. Genetisch handelt es sich um ein wahrscheinlich oberflächennah generiertes Zersetzungsprodukt organischer Substanz mit Zumi-schung von atmosphärischem und abiogenem Kohlendioxid aus einer Karbonatdissoziation; die Entstehungsteufe des letztgenannten Gases kann nicht einwandfrei lokalisiert werden. (Tag der Promotion: 12. 12. 1986).

Aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. E.P. Löhnert

Korreferent: Prof. Dr. L. Bischoff

Hydrogeologische Untersuchungen im Bereich der westlichen
Chalkidiki (Nordgriechenland)
von H.-P. JACKELEN

Im Porenaquifer des Neogens und in den verkarsteten Malmkalken der westlichen Chalkidiki Nordgriechenlands wurden hydraulische, hydrochemische und geophysikalische Untersuchungen durchgeführt. Bei der hydrogeologischen Kartierung wurde die Luftbildauswertung als Hilfsmittel herangezogen. Anhand eines Beispiels wird die Bedeutung von geophysikalischen Bohrlochvermessungen für die Wassererschließung deutlich gemacht.

Die Untersuchung des Karstwassersystems der Katsikas-Berge hat gezeigt, daß die zahlreichen Störungen keinen Einfluß auf die Homogenität des Kluftaquifers haben. Das warme Karstwasser strömt aufgrund seines hohen Potentials in das Neogen der Küstenebene. Hier finden Mischungs- und Austauschprozesse statt. Spurenstoffe eignen sich als natürliche Tracer und markieren die Herkunft und Fließwege von Grundwasser. Im kompliziert aufgebauten Aquifersystem der Küstenebene, mit teilweise gespanntem Wasser, liegt eine Schichtung von höher über geringer mineralisiertem Grundwasser vor, wie Leitfähigkeits-Logs gezeigt haben. Dieses Phänomen ist auf Meerwassereintrag durch Aerosolteilchen und anthropogene Einflüsse zurückzuführen. Anzeichen einer Meerwasserintrusion konnten trotz hoher Grundwasserentnahmen in der Küstenebene nicht festgestellt werden.

Für den Karstbereich und die Küstenebene wurden Wasserhaushaltsgrößen abgeschätzt.

Auf der südlich anschließenden Halbinsel Kassandra lassen sich regional unterschiedliche Grundwassertypen voneinander unterscheiden. Entlang des schmalen Küstensaums ist gebietsweise eine entnahmeabhängige Verlagerung der Süß-/Salzwassergrenze zu beobachten. Das an einen schmalen Streifen verkarsteter Malmkalke gebundene Thermalwasservorkommen von Loutra-Agia Paraskevi wird chemisch und

hydraulisch vom Meerwasser beeinflußt. Der biologisch-chemische Vorgang der Sulfatreduktion, der durch Schwefelisotopenbefunde bestätigt wird, prägt den Chemismus der Therme. Im Bereich der Loutra-Kalke ist der geothermische Gradient deutlich erhöht.

Pumpversuche und indirekte Verfahren zur Bestimmung hydraulischer Parameter wurden angewandt, um regionale Transmissivitäten zu ermitteln. Die Ergebnisse werden als T-Wert-Karte dargestellt.

Tag der Promotion: 12.12.1986

Aus dem Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Münster

Referent: Prof.Dr.H.Miller
Korreferent: Prof.Dr.U.Rosenfeld

Petrographie und Fazies der Puncoviscana-Formation, einer turbiditischen Folge im Jungpräkambrium und Unterkambrium Nordwest-Argentinien

von
Pavel Ježek

Die schwach überprägten Anteile der Psammit/Pelit-Wechselfolgen im nördlichen Teil des nordwest-argentinischen Andengrundes (Puncoviscana-Formation) zeigen teilweise gut erhaltene Charakteristika ihrer sedimentären Herkunft. Das Alter dieser isoklinal gefalteten Sedimentgesteine ist durch die Winkeldiskordanz zu aufliegenden oberkambrisch-unterordovizischen Flachwasserablagerungen der Mesón-Gruppe, durch Funde unterkambrischer Spurenfossilgemeinschaften und durch radio-metrische Altersdatierungen des ersten Deformations- und Metamorphoseereignisses der Gesteine der Puncoviscana-Formation und ihrer Äquivalente belegt. Nördlich einer kontinuierlichen Übergangszone in mittel- bis hochgradig metamorphe Gesteine bei Tucumán werden in einem Nord-Süd-gestreckten Areal von 200 km x 100 km makroskopische Sedimentgefüge und der Mineralbestand untersucht und auf Herkunft, Transport und Ablagerung interpretiert.

Die petrographische Analyse ergibt eine einheitliche Zusammensetzung des Sedimentmaterials. Dieses besteht aus Varietäten von Quarz- und Lithoklasten, aus Phyllosilikatdetritus, untergeordnet aus Feldspäten, und deutet auf ein überwiegend schwach metamorphes Liefergebiet aus flachen tektonischen Stockwerken intrakontinentaler Orogengürtel. Die strukturellen Untersuchungen ergeben im wesentlichen Paläoströmungsrichtungen aus Südost bis Ost nach Nordwest bis West.

Faziell werden die Sedimentgesteine der Puncoviscana-Formation

in sechs Typen untergliedert:

1. Sedimentstrukturarme, psammitbetonte Folgen, deren große Bankmächtigkeiten zyklisch nach oben abnehmen, werden als Sedimente mäandrierender Kanäle in mittleren Bereichen ausgedehnter, ebener submariner Fächersysteme gedeutet.
2. Psammit/Pelit-Wechselfolgen, typischerweise in Zyklen mit mittleren, nach oben zunehmenden Bankmächtigkeiten angeordnet, werden als Loben mittlerer und äußerer Fächerbereiche angesehen.
3. Rhythmisch laminierte, pelitbetonte Folgen kennzeichnen distale Loben und Außenbereiche submariner Fächer.
4. Im nördlichen Teil des Arbeitsgebietes treten einige Konglomeratkörper auf, die auf eine proximale Kanal-Levee-Assoziation hinweisen.
5. Mächtige, sedimentstrukturfreie Rotpelite, die vermutlich Perioden hemipelagischer Sedimentation dokumentieren, alternieren mit den intermediären Wechselfolgen (2.).
6. Vereinzelte Karbonatvorkommen inmitten der klastischen Gesteine der Puncoviscana-Formation deuten auf Entstehung auf flacheren Schwellenbereichen des oberen Kontinentalhanges hin.

Die regionale Faziesverteilung und ihre vertikalen Trends in Profilen zeigen an, daß der untersuchte Anteil des Ablagerungsraumes drei Entwicklungsphasen durchgemacht hat. Während in tieferen tektonischen Stockwerken im Süden die psammitbetonten Folgen überwiegen, die auf ruhiges Relief und starke Sedimentschüttung zurückgeführt werden, stagniert zur Ablagerungszeit des zentralen Bereiches des Arbeitsgebietes die Sedimentzufuhr, die Rotpelitverbreitung erreicht ihr Maximum bei wachsender Reliefgestaltung. Nordwärts ist der Sedimentationsraum bereits in Einzelbereiche mit pelitbetonter und grobklastischer Sedimentation differenziert, was durch die tektonische Mobilisierung zum Ausklang der Sedimentation hervorgerufen wird.

Tag der Promotion: 18.7.1986

Aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität
Münster

Referent: Prof. Dr. H. Müller

Koreferent: Prof. Dr. L. Bischoff

Verteilung und Herkunft glazial-mariner Gerölle am antarktischen Kontinentalrand der östlichen Weddell See

von Wolfgang Oskierski

Die Verteilung und Herkunft glazial verfrachteten Gesteinsmaterials am antarktischen Kontinentalrand wurden mit petrographisch-geochemischen Methoden untersucht. Dabei wurden sowohl Verknüpfungen zwischen Liefergebiet, Transportweg und Ablagerungsraum erstellt als auch der geologische Aufbau Eis-bedeckter Areale modelliert. Insgesamt fünf Provinzen mit jeweils verschiedenartigen petrographischen Eigenschaften konnten unterschieden werden. Aus dem differenzierten Auftreten von Gesteinsassoziationen entlang des bearbeiteten Küstenabschnittes deutet sich eine starke Abhängigkeit vom petrologischen Aufbau des jeweiligen Hinterlandes an. Aus der Verknüpfung der Geröll-Daten mit den vereinzelt im jeweiligen Einzugsgebiet aufgeschlossenen Gesteinsfolgen ergibt sich folgende Modellvorstellung:

Das eisbedeckte Gebiet zwischen Atka Bucht und Vestfjella wird kustennah von deckenhaft verbreiteten, effusiven Basaltfolgen aufgebaut. Diese setzen sich bis etwa 75°S fort.

Im Bereich um Halley ist vermutlich eine Höhenlage des kristallinen Grundgebirges mit größeren Plutonitkörpern, die in mittel- bis hochgradig metamorphen Folgen eingeschaltet sind, zu erwarten. Sie erstreckt sich entlang der Luitpold Coast, weist aber hier eine sedimentäre Hüllserie vom 'Beacon-Typ' sowie vereinzelt basischen Gangmagmatismus auf.

Somit deutet sich für den gesamten Bereich des antarktischen Kontinentalrandes zwischen Heimefrontfjella und Luitpold Coast aus dem Nebeneinander von mittel- und hochgradig metamorphen Gesteinen, zusammen mit untergeordnet auftretenden Myloniten, eine mögliche nordliche Fortsetzung des Ross Orogens an.

Das Areal zwischen Luitpold Rücken und Pensacola Mts./Berkner Island ist dagegen durch mächtige Sedimentgesteinsfolgen gekennzeichnet. Die größte Verbreitung haben dabei Gesteine der

Beacon Supergroup. Im Gegensatz dazu besitzen die durch kanozoische Horstbildungen entstandenen Aufschlußgebiete der Shackleton Range und der Pensacola Mts. mit ihren u.w. präkambrischen Folgen infolge ihrer geringen Anteile an den Geröllspektren nur lokale Bedeutung im Hinblick auf die subglaziale Verbreitung ihrer Gesteinsfolgen. Spezifische provinzabhängige Unterschiede ergaben sich auch aus geochemischen Untersuchungen von Basaltproben entlang des bearbeiteten Küstenabschnittes. Für alle untersuchten Proben konnte ein tholeiitisches Ausgangsmagma nachgewiesen werden.

Sowohl Haupt- als auch Spurenelementverteilungen lassen eine regionale Trennung in Basalte einer Nordgruppe - entsprechend den Provinzen I und II - von Basalten einer Südgruppe - entsprechend den Provinzen IV und V - zu. Die Basaltzusammensetzungen der Nordgruppe belegen einen engen räumlichen Bezug zu Basaltfolgen im entsprechenden Hinterland des westlichen Neuschwabenlandes. Entsprechend deuten sich für Basalte der Südgruppe Einzugsgebiete im Bereich des südlichen Coats Land bis zum Südostrand von Berkner Island an.

Die durchgeführten geochemischen Untersuchungen unterstützen die These, daß dieses Gebiet ein Überlappungsbereich zwischen den durch unterschiedliche krustale Kontamination bzw. Heterogenitäten im oberen Mantel gekennzeichneten Basaltprovinzen Neuschwabenlands und der Transantarctic Mts. darstellt.

Die sowohl vor dem westlichen Neuschwabenland als auch im Bereich der Filchner Depression auftretenden Basaltgerölle sind mit der mesozoischen Fragmentierung Gondwanas assoziiert. Die festgestellte Gliederung belegt auf der einen Seite den paläogeographischen Bezug der ostantarktischen Plattform zur Karroo-Provinz des südlichen Afrikas sowie zur südamerikanischen Serra Geral-Provinz. Auf der anderen Seite zeigt sich eine enge Beziehung der Südgruppe zur antarktisch-australischen Vulkanit-Provinz.

Insgesamt zeigt sich eine gute Korrelation zwischen Geröllpetrographie und bisher bekanntem geologischen Aufbau aufgeschlossener Gebiete im jeweiligen Hinterland. Dadurch wird es möglich, aus den Geschiebespektren auch Aussagen über den Untergrund Eis-bedeckter Gebiete am Ostrand der Weddell See zu machen.

(Tag der Promotion: 6.12.1986)

